

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**МАРЕК ІРИНА ОЛЕГІВНА**

УДК 541.1+541.182 +546.651/659

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНИХ**  
**ПОРОШКІВ СИСТЕМИ  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ І.О.Марек

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Дуднік Олена Вікторівна**, доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник

Київ – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Марек І.О. Фізико-хімічні властивості нанодисперсних порошків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

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, 2021.

Вперше гідротермальним синтезом у лужному середовищі з використанням сумісно осадженої суміші гідроксидів з залишковою вологістю 15–20 % одержано нанодисперсні порошки твердих розчинів на основі  $ZrO_2$  складу (мол. %) :  $97ZrO_2-3Y_2O_3$ ;  $95ZrO_2-3Y_2O_3-2CeO_2$ ;  $92,5ZrO_2-2,5Y_2O_3-5CeO_2$  ;  $90ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$ ;  $88ZrO_2-12CeO_2$ . Досліджено фізико-хімічні властивості (фазовий та хімічний склад, морфологію, питому поверхню, розмір первинних частинок) порошків після одержання та термічної обробки в інтервалі 400–1300 °С. Встановлено, що після гідротермального синтезу в порошках утворився низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі  $ZrO_2$  (F- $ZrO_2$ ). Фазове перетворення F- $ZrO_2 \rightarrow$  T- $ZrO_2$  починається після 400 °С і, в залежності від складу, завершується при 850–1000 °С. В порошках утворюється фаза T- $ZrO_2$ , здатність якої до фазового переходу T- $ZrO_2 \rightarrow$  M- $ZrO_2$  збільшується при сумісній стабілізації  $ZrO_2$  оксидами ітрію та церію. Це підвищує ефективність дії механізму трансформаційного зміцнення в керамічних матеріалах на основі твердих розчинів  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ). Особливості зміни питомої поверхні порошків обумовлені фазовими перетвореннями  $ZrO_2$  та підвищеною активністю до спікання.

Визначено, що в порошках сформувалася тривірнева структура: первинні частинки–агрегати–агломерати. В процесі термічної обробки морфологія всіх порошків змінюється топологічно безперервно. Розмір первинних частинок округлої форми становить 5–10 нм. Вперше при

вивченні еволюції структурних складових визначено, що розмір первинних частинок порошоків при нагріванні до 1150 °С практично не змінюється.

Досліджено низькотемпературну фазову стабільність (старіння) матеріалів, одержаних з порошоків, що термічно оброблені при 700 °С та 850°С. Використано метод прискореного старіння у гідротермальних умовах. Визначення ступеня перетворення  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$  дозволяє прогнозувати стійкість матеріалу до старіння. Встановлено збереження 100 %  $T\text{-ZrO}_2$  в композитах складу (мол %):  $90\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}8\text{CeO}_2$  та  $88\text{ZrO}_2\text{-}12\text{CeO}_2$ , що вказує на їх підвищену стійкість до низькотемпературної деградації властивостей (старіння). Встановлено, що оптимальна температура термічної обробки вихідних порошоків – 850 °С.

Проведено дослідження ефективності використання одержаних порошоків для створення керамічного шару головки ендопротезу тазостегнового суглоба методом EB-PVD. Одержано двошарове покриття “металевий Zr/керамічний шар”, у якому утворилась стовпчастоюподібна мікроструктура.

Визначені фізико-хімічні властивості одержаних порошоків при термічній обробці в інтервалі 400–1300 °С дозволяють прогнозувати особливості фазових перетворень в трансформаційно-зміцнених матеріалах на основі  $\text{ZrO}_2$  конструкційного, у тому числі медичного, призначення. Отримані результати можуть бути використані для розробки матеріалів системи  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , що характеризуються підвищеними характеристиками міцності та низькотемпературною фазовою стабільністю.

**Ключові слова:**  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ , гідротермальний синтез у лужному середовищі, твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$ , трансформаційне зміцнення, метастабільні фази, старіння.

## SUMMARY

**Marek I.O. Physico-chemical properties of nanopowders in the  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  system. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.**

Thesis for a Candidate Degree in Chemical Sciences, speciality 02.00.04 “Physical chemistry”. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, Kyiv, 2021.

For the first time, hydrothermal synthesis in an alkaline medium using a co-precipitated mixture of hydroxides with a residual moisture content of 15–20% yielded nanodispersed powders of solid solutions based on  $\text{ZrO}_2$  compositions (mol.%):  $97\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$ ;  $95\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CeO}_2$ ;  $92.5\text{ZrO}_2\text{-}2.5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{CeO}_2$ ;  $90\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}8\text{CeO}_2$ ;  $88\text{ZrO}_2\text{-}12\text{CeO}_2$ . The physicochemical properties (phase and chemical compositions, morphology, specific surface area, primary particles sizes) of powders after synthesis and heat treatment in the range of 400–1300 °C were studied. It was found that after hydrothermal synthesis, a low-temperature metastable cubic solid solutions based on  $\text{ZrO}_2$  (F- $\text{ZrO}_2$ ) were formed in the powders. The phase transformation of F- $\text{ZrO}_2 \rightarrow$  T- $\text{ZrO}_2$  begins after 400 °C and, depending on the composition, finishes at 850–1000 °C. The powders consist of T- $\text{ZrO}_2$  phase, the which ability to the T- $\text{ZrO}_2 \rightarrow$  M- $\text{ZrO}_2$  phase transition increases after combined stabilization of  $\text{ZrO}_2$  by yttrium and cerium oxides. This increases the efficiency of the transformation hardening mechanism in ceramic materials based on the  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) solid solutions. Peculiarities of changes in the powders specific surface area are due to phase transformations of  $\text{ZrO}_2$  and increased sintering activity.

It was determined that a three-level structure was formed in the powders: primary particles–aggregates–agglomerates. In the process of heat treatment, the morphology of all powders changes topologically continuously. The size of the primary particles of round shape is 5–10 nm. For the first time during the study of

the of structural components evolution, it was determined that the size of the powders primary particles practically does not change when heated to 1150 °C.

The low-temperature phase stability (aging) of materials obtained from powders heat-treated at 700 °C and 850 °C was studied. The method of accelerated aging in hydrothermal conditions was used. Determining the degree of T-ZrO<sub>2</sub>→M-ZrO<sub>2</sub> transformation allows to predict the resistance of the material to aging. The preservation of 100% T-ZrO<sub>2</sub> in the composites with the composition (mol%): 90ZrO<sub>2</sub>-2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8CeO<sub>2</sub> and 88ZrO<sub>2</sub>-12CeO<sub>2</sub> was established, which indicates their increased resistance to low-temperature degradation of properties (aging). It was found that the optimum temperature of initial powders heat treatment was 850 °C.

The effectiveness of the obtained powders use to create a ceramic layer on the head of the hip arthroplasty by EB-PVD was studied. A two-layer coating “metal Zr/ceramic layer” was obtained, in which a columnar microstructure was formed.

The determined physicochemical properties of the obtained powders during heat treatment in the range of 400–1300 °C allow to predict the peculiarities of phase transformations in transformation-strengthened materials based on ZrO<sub>2</sub> for structural, including medical, purposes. The obtained results can be used for the development of materials of the ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> system, which are characterized by high strength characteristics and low-temperature phase stability.

**Keywords:** ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, hydrothermal synthesis in an alkaline medium, solid solution based on ZrO<sub>2</sub>, transformation hardening, metastable phases, aging.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. **Marek I.O.**, Ryban O. K., Red'ko V. P., Danylenko M. I., Korniy S. A., Dudnik O. V. Physicochemical properties of hydrothermal nanocrystalline  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  powders. Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2019. – Vol. 58, № 3–4. – P. 125–132. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, синтез нанокристалічних порошків, підготовка статті до друку.*) **Q3**
2. Dudnik O.V., **Marek I.O.**, Ruban O.K., Red'ko V.P., Danilenko M.I., Korniy S.A., Melakh L.M. Effect of heat treatment on the structure and phase composition of the nanosized powder based on a  $ZrO_2$  solid solution. Powder Metallurgy and Metal Ceramics,.–2020.–Vol. 59, Nos. 1–2.– P.1–8. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, синтез нанокристалічних порошків, участь у обговоренні результатів, підготовка статті до друку.*) **Q3**
3. Dudnik E.V., Glabay M.S., Kotko A.V., Korniy S.A., **Marek I.O.**, Red'ko V.P., Ruban A.K. Effect of Heat Treatment on the Physicochemical Properties of Ultrafine  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ – $Al_2O_3$ – $CoO$  Powder Metallurgy and Metal Ceramics 2020. – Vol. 59, P. 359–367 (*Особистий внесок здобувача: проведення рентгенофазового аналізу, участь у обговоренні результатів та підготовці статті до друку*) **Q3**
4. **Мареk I.O.**, Дуднік О.В. Особливості мартенситного перетворення в композитах на основі  $ZrO_2$ . Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины. – 2017. – №26.,С.43–49. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, підготовка статті до друку.*)

5. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Даниленко М.І., Дуднік О.В. Вплив термічної обробки на фізико-хімічні властивості нанокристалічного порошку складу (мол.%)  $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ . Вісник Одеського національного Університету. – 2018. – Т. 23. В. 2(66). – С. 66–74. *(Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)*
6. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Даниленко М.І., Корній С.А., Дуднік О.В. Вплив температури термічної обробки вихідних порошків на «старіння» композитів системи  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ . Адгезія расплавов и пайка матеріалов. – 2018.– №51.– С. 71–80. *(Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)*
7. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Гетьман О.І., Марценюк І.С., Дуднік О.В. Нанокристалічні порошки системи  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$  для біоінертних покриттів. Адгезія расплавов и пайка матеріалов. – 2019.– №52.– С. 23–34. *(Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів.)*
8. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. Властивості нанокристалічних порошків системи  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$  після гідротермального синтезу. ВАТ «Укр НДІ Вогнетрив імені А.С. Бережного». – 2016. – № 116. – С. 86–92. *(Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)*
9. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. Нанокристалічні порошки на основі  $\text{ZrO}_2$  для виготовлення композитів, стійких до процесу старіння. «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» НАНСИС–2017.– 2017.– С. 91–98. *(Особистий внесок здобувача: синтез порошку, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)*

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

1. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дудник О.В. «Гидротермальные порошки системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ». V-а Міжнародна Самсоновська конференція «Материаловедение тугоплавких соединений» 24–25 травня 2016 р. у м.Києві, Україна.– С. 20. (*Особистий внесок здобувача: синтез порошку, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку.*) (Очна участь).
2. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. «Властивості нанокристалічних порошків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  після гідротермального синтезу». Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» 11–12 мая 2016 г. в Харькове. С. 38–39. (*Особистий внесок здобувача: синтез порошку, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку.*) (Заочна участь).
3. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. «Нанокристалічні порошки на основі  $ZrO_2$  для виготовлення композитів, стійких до процесу старіння». V-а Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» НАНСИС-2016, 1–2 грудня 2016 р. Київ. Ст. 93. (*Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів.*)
4. **Marek I.O.,** Ryban O.K., Red'ko V.P., Danylenko M.I., Dudnik O.V. Variation of physicochemical properties of nanocrystalline powder (mol.%) 88  $ZrO_2 - 12 CeO_2$ . International research and practice conference: “Nanotechnology and nanomaterials “(NANO – 2017), 23–26 August 2017.– P. 729, Chernivtsi Ukraine. (*Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів.*) (Заочна участь).
5. **Марек І.О.** Вплив вмісту стабілізаторів на фізико-хімічні властивості нанокристалічних порошків системи  $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$ . Тези - I



- Міжнародної (ХІ Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018р., м. Вінниця., – С. 201. (*Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, участь у проведенні експерименту.*) (Заочна участь).
6. **Марек І.О.**, Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. Влияние температуры обработки на консолидацию нанокристаллических порошков системы  $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$ . Тези - VI-ї Міжнародної Самсонівської конференції «Материаловедение тугоплавких соединений», 22–24 травня, 2018 р., Київ, Україна.– С.183. (*Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів.*) (Очна
  7. **Марек І.О.**, Рубан О.К., Редько В.П., Даниленко М.І., Корній С.А., Дуднік О.В. Створення композитів на основі  $ZrO_2$  системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , що характеризуються підвищеною фазовою стабільністю. Тези Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности». – 14–15 мая г. Харьков, 2019. – С. 25–26. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, підготовка тез до друку.*) (Заочна участь).
  8. **Марек І.О.** Матеріали системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , стійкі до низькотемпературної деградації властивостей. Тези Школа-конференция молодых ученых «Современное материаловедение: физика, химия, технологи.» (СМФХТ–2019).– 27–31 мая 2019 г. Ужгород. – С. 194–195. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, підготовка тез до друку.*) (Заочна участь).
  9. **Марек І.О.** Композити системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , стійкі до низькотемпературної деградації властивостей. Тези доповідей ХХ Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» Київ, 15–17 травня 2019 р. – С. 154. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, підготовка тез до друку.*) (Заочна участь).

10. **Marek I. O.**, Grechanyuk I. M., Red'ko V. P., Ruban O. K., Grechanyuk M.I., Dudnik O.V. Bioinert coatings based on nanocrystalline powders of the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$  system. 6th INTERNATIONAL CONFERENCE, HighMathTech 2019. – October 28–30, 2019 Kyiv, Ukraine.– P. 159. *(Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, підготовка тез до друку.)* (Очна участь).

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ . . . . .	14
ВСТУП . . . . .	16
РОЗДІЛ 1 СИСТЕМА $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ І МАТЕРІАЛИ НА ЇЇ ОСНОВІ. . . . .	23
1.1 Фазові рівноваги в системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . . . . .	24
1.1.1. Система $ZrO_2-Y_2O_3$ . . . . .	24
1.1.2 Система $ZrO_2-CeO_2$ . . . . .	26
1.1.3. Система $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . . . . .	28
1.2. Матеріали системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . . . . .	32
1.3. Особливості фазових перетворень метастабільних твердих розчинів на основі $ZrO_2$ . . . . .	37
1.3.1. Характеристика мартенситного фазового перетворення. . . . .	39
1.3.2 Метастабільні фази $ZrO_2$ . . . . .	40
1.3.3 Тверді розчини на основі $ZrO_2$ . . . . .	45
1.4. Старіння (низькотемпературна деградація властивостей) матеріалів на основі $ZrO_2$ . . . . .	47
1.5 Гідротермальний синтез нанокристалічних порошків на основі $ZrO_2$ . . . . .	51
1.6. Висновки до розділу та постановка завдань дослідження. . . . .	55
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. . . . .	59
2.1 Обґрунтування вибору складів порошків для дослідження. . . . .	59
2.2. Гідротермальний синтез у лужному середовищі нанодисперсних порошків системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . . . . .	60
2.3 Методи дослідження властивостей одержаних порошків. . . . .	62
2.3.1. Диференційно - термічний аналіз. . . . .	62
2.3.2. Рентгенівський фазовий аналіз. . . . .	63

2.3.3. Метод теплової адсорбції - десорбції азоту (БЕТ) . . . . .	64
2.3.4. Електрона мікроскопія. . . . .	66
2.3.5. Мікроструктурний аналіз (петрографія) . . . . .	68
2.3.6. Прискорене старіння матеріалів на основі $ZrO_2$ у гідротермальних умовах. . . . .	69
<b>РОЗДІЛ 3 ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ СИСТЕМИ <math>ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2</math> ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПРИ 400 – 1300 °С. . . . .</b>	
3.1. Фізико-хімічні властивості вихідних сумішей для синтезу нанодисперсних порошків. . . . .	71
3.1.1. Особливості термічних перетворень у вихідних сумішах. . .	77
3.1.2. Фазовий склад вихідних нанодисперсних сумішей . . . . .	83
3.1.3 Морфологія вихідних нанодисперсних сумішей. . . . .	86
3.2. Фазові переходи твердих розчинів на основі $ZrO_2$ в процесі термічної обробки. . . . .	90
3.3.Питома поверхня і морфологічні особливості порошків . . . . .	108
<b>РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ФАЗОВОГО СКЛАДУ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ <math>ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2</math> МЕТОДОМ ПРИСКОРЕНОГО СТАРІННЯ У ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ УМОВАХ. .</b>	
4.1. Виготовлення дослідних зразків біоінертної кераміки. . . . .	121
4.2. Визначення низькотемпературної фазової стабільності дослідних зразків методом рентгенофазового аналізу. . . . .	123
4.3 Дослідження впливу прискореного старіння на мікроструктуру та властивості матеріалів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . . . . .	132
4.4. Висновки до розділу. . . . .	137
<b>РОЗДІЛ 5 СТВОРЕННЯ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ <math>ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2</math>, ЯКІ МАЮТЬ ПІДВИЩЕНУ ФАЗОВУ СТАБІЛЬНІСТЬ ДО ПРОЦЕСУ „СТАРІННЯ” У ВОЛОГИХ СЕРЕДОВИЩАХ ДЛЯ РОЗРОБКИ ДВОКОМПОНЕНТНОЇ</b>	

ГОЛОВКИ ТОТАЛЬНОГО ЕНДОПРОТЕЗУ ТАЗОСТЕГНОВОГО СУГЛОБУ НОВОГО ПОКОЛІННЯ. . . . .	138
5.1. Методи модифікація поверхні металевих імплантатів. . . . .	138
5.2. Мікроструктурне проектування біоінертних матеріалів на основі $ZrO_2$ в системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . . . . .	142
5.3 Дослідження покриттів, нанесених методом електронно-променевого осадження з парової фази (ЕВ/PVD) . . . . .	143
5.3.1 Виготовлення дослідних зразків у системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$	145
5.3.2 Проведення експериментів по нанесенню керамічних покриттів на металеві зразки та дослідження зразків. . . . .	145
5.4. Висновки до розділу. . . . .	153
ВИСНОВКИ . . . . .	154
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . . . . .	156
ДОДАТКИ . . . . .	180

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,  
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

T-ZrO <sub>2</sub>	тетрагональний твердий розчин на основі ZrO <sub>2</sub>
M-ZrO <sub>2</sub>	моноклінний твердий розчин на основі ZrO <sub>2</sub>
F-ZrO <sub>2</sub>	метастабільний твердий розчин на основі ZrO <sub>2</sub>
α – ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> моноклінної модифікації
β – ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> тетрагональної модифікації
γ– ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> кубічної модифікації
TZP	тетрагональний полікристалічний ZrO <sub>2</sub>
TT-PSZ	частково стабілізований трансформаційно – зміцнений діоксид цирконію
ZTA	композити на основі Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , у яких ZrO <sub>2</sub> виступає як зміцнююча фаза
Y-TZP	ZrO <sub>2</sub> , стабілізований 3 мол. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ce-TZP	ZrO <sub>2</sub> , стабілізований CeO <sub>2</sub>
ЕПФ	ефект пам'яті форми
Ce-Y-TZP	тетрагональний полікристалічний ZrO <sub>2</sub> , сумісно стабілізований Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> і CeO <sub>2</sub>
ГТС	гідротермальний синтез у лужному середовищі
КТР	коефіцієнт теплового розширення
ОКР	області когерентного розсіювання
Zr(3Y)	97 мол.% ZrO <sub>2</sub> – 3 мол.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zr(3Y2Ce)	95 мол. % ZrO <sub>2</sub> – 3 мол.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –2 мол.%CeO <sub>2</sub>
Zr(2,5Y5Ce)	92,5 мол. % ZrO <sub>2</sub> – 2,5 мол.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –5 мол.%CeO <sub>2</sub>
Zr(2Y8Ce)	90 мол. % ZrO <sub>2</sub> – 2 мол.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –8 мол.%CeO <sub>2</sub>
Zr(12Ce)	88 мол. % ZrO <sub>2</sub> – 12 мол.%CeO <sub>2</sub>

ДТА	диференційно-термічний аналіз
T	температура
TГ	термічна крива
ДТГ	диференціально термічна крива
TГА	термогравіметричний аналіз
SEM	скануюча електронна мікроскопія
БЕТ	метод теплової адсорбції - десорбції азоту
МЕ	електронні мікроскопи
ТЕМ	трансмісійна електронна мікроскопія
РФА	рентгенофазовий аналіз
PDF	база даних Powder Diffraction File TM, яка підтримується і періодично оновлюється Міжнародним центром дифракційних даних (ICDD ®)
ОКР	однорідна область, що породжує когерентну дифракцію
РЕМ	растрова електронна мікроскопія
$K_{1c}$	критичний коефіцієнт в'язкості руйнування
C-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> кубічної модифікації
$\sigma_{\text{виг}}$	межа міцності на вигин
ЕВ-РVD	Метод нанесення покриттів електронно-променеве випаровування-конденсація (атомно – молекулярне осадження парів в вакуумі)

## ВСТУП

Актуальність теми. Матеріали системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  на основі тетрагонального твердого розчину  $ZrO_2$ , сумісно стабілізованого оксидами ітрію та церію, – це клас матеріалів, що володіють високою міцністю, в'язкістю і низькотемпературною фазовою стабільністю у вологому середовищі. Високий рівень характеристик міцності матеріалів визначається ефектом трансформаційного зміцнення, суть якого полягає у фазовому переході під впливом напруження метастабільних частинок  $T-ZrO_2$  у  $M-ZrO_2$  на вершині тріщини, що поширюється. Таким чином, енергія розповсюдження тріщини стримується енергією фазового перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  і міцність кераміки зростає. Механізм фазового перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  викликає значний інтерес, оскільки, керуючи ним, можна оптимізувати властивості матеріалів, отриманих зі стабілізованого  $ZrO_2$ .

Для ефективної дії механізму трансформаційного зміцнення необхідне поєднати метастабільність фази  $T-ZrO_2$  і її здатність до фазового перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ . Тому особливості утворення метастабільних фаз  $ZrO_2$  і фактори, що впливають на їх стійкість, в даний час інтенсивно вивчаються.

При створенні трансформаційно-зміцнених матеріалів на основі  $ZrO_2$  існує безпосередній зв'язок між процесами отримання вихідних порошків і властивостями матеріалів. Якісно нові фізико-хімічні властивості термодинамічно нерівноважних нанодисперсних середовищ стали основою використання нанокристалічних порошків при створенні нових матеріалів: при постійному хімічному складі системи варіювання умов обробки порошків призводить до отримання матеріалів з різним фазовим складом, мікроструктурою і властивостями. Використання дисперсних систем піднімає цілий ряд питань, пов'язаних з їх активністю і метастабільністю, оскільки наявність в матеріалі, крім рівноважних, ще і метастабільних фаз



при малих концентраціях стабілізуючих оксидів може істотно впливати як на температуру фазового переходу  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$ , так і на кінетику процесу.

Досягненню мети зберегти метастабільний стан  $T\text{-ZrO}_2$ , здатного до перетворення під дією прикладеного навантаження, сприяє комплексний підхід до всіх етапів створення матеріалів, починаючи від одержання вихідних нанокристалічних порошоків. Властивості вихідних порошоків залежать від методу їх одержання. Для отримання нанокристалічних порошоків на основі  $ZrO_2$  на сьогодні використовують різноманітні методи: сумісного осадження з розчинів солей; гідротермальний; розпилювальний піроліз; золь-гель; плазмохімічний та ін. Універсального методу отримання нанокристалічних порошоків на основі  $ZrO_2$ , який б повністю відповідав вимогам створення будь-якого класу матеріалів, немає. Тому проводяться дослідження по розробці нових методів та удосконаленню існуючих. В цьому напрямку становить інтерес удосконалення методу гідротермального синтезу у лужному середовищі, використання якого обумовлено хімічними властивостями компонентів системи  $ZrO_2\text{-Y}_2O_3\text{-CeO}_2$ .

Максимально високий вміст метастабільної фази  $T\text{-ZrO}_2$  визначає як унікальні характеристики міцності, так і схильність до низькотемпературної деградації властивостей («старіння») у присутності вологи матеріалів на основі  $ZrO_2$ . Старіння відбувається шляхом поступового перетворення  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$  на поверхні, що призводить до мікророзтріскування і поверхневої шорсткості. Спрямоване керування мартенситним фазовим перетворенням необхідне для мікроструктурного проектування матеріалів на основі  $ZrO_2$  конструкційного та медичного призначення, що характеризуються підвищеною фазовою стабільністю у вологому середовищі.

Визначення основних фізико-хімічних властивостей (фазового складу, морфології, питомої поверхні та ін.) нанодисперсних порошоків на основі  $ZrO_2$  системи  $ZrO_2\text{-Y}_2O_3\text{-CeO}_2$  в процесі одержання та термічної обробки є **актуальною задачею**, яку вирішують при створенні трансформаційно-

зміцнених матеріалів 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: 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.); 0116U004773 «Дослідження та розробка нових біосумісних матеріалів на основі сплавів титану, кальцій-фосфатних матеріалів, біосіталів та біоінертної кераміки для використання в реконструктивно-відновлювальній хірургії» 2016–2019 рр); 0117U000258 «Розробка оксидних матеріалів на основі  $ZrO_2$ , комплексно легованого оксидами гадолінію, лантану, ітрію, церію, для створення нового покоління теплозахисних покриттів на деталях газотурбінних двигунів» 2017–2021 рр); 0118U001054 «Дослідження фазовий рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах  $Al_2O_3-TiO-Ln_2O_3$ , де  $Ln=(Nd, Er, Yb)$  і  $Al_2O_3-ZrO_2-CoO$  та створення фізико-хімічних основ мікроструктурного проектування композиційних матеріалів функціонального і конструкційного призначення з нанокристалічних порошків» (2018–2020 рр); 0118U006214 «Створення біоматеріалів з остеоіндуктивними властивостями для відновлення кісткової тканини та функцій травмованих кісток» (2018–2019 рр); 0120U101165 «Нові перспективні матеріали на основі діоксиду цирконію для керамічного шару термобар'єрних покриттів з пониженою теплопровідністю і збільшеним терміном експлуатації для лопаток

газотурбінних двигунів різноманітного призначення» (2020–2021 рр); 0221U102477 «Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокomпонентних тугоплавких оксидних системах, що вміщують  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (де Ln – La, Er, Dy, Yb); створення фізико-хімічних засад розробки нових багатокomпонентних матеріалів на основі системи  $\text{ZrO}_2\text{–Y}_2\text{O}_3\text{–CeO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$  та стекел і волокон з розплавів гірських порід типу базальтів» (2021–2023 рр).

**Мета і завдання дослідження.** *Мета* – Встановити вплив складу твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  на фізико-хімічні властивості нанодисперсних та нанокристалічних порошків системи  $\text{ZrO}_2\text{–Y}_2\text{O}_3\text{–CeO}_2$ . Дослідити низькотемпературну фазову стабільність матеріалів з одержаних порошків.

*Завдання дослідження:*

1. Одержати методом гідротермального синтезу у лужному середовищі нанодисперсні порошки системи  $\text{ZrO}_2\text{–Y}_2\text{O}_3\text{–CeO}_2$  при різному співвідношенні оксидів ітрію та церію у складі твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$ .
2. Встановити вплив на фізико-хімічні властивості порошків (фазовий склад, питому поверхню, морфологію структурних складових та ін.) температури термічної обробки в інтервалі 400–1300 °С при однаковому часі витримки.
3. Визначити низькотемпературну фазову стабільність матеріалів з синтезованих порошків методом прискореного старіння у гідротермальних умовах.

**Об’єкт дослідження** – хімічні та фазові перетворення, морфологія, розмір частинок, питома поверхня одержаних порошків; стійкість матеріалів до низькотемпературної деградації властивостей (старіння).

**Предмет дослідження** – нанодисперсні та нанокристалічні порошки на основі  $\text{ZrO}_2$  системи  $\text{ZrO}_2\text{–Y}_2\text{O}_3\text{–CeO}_2$ .

**Методи дослідження** – рентгенофазовий аналіз (РФА), диференційно-термічний аналіз (ДТА), скануюча електронна мікроскопія (SEM), оптична

мікроскопія (петрографія), низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту (метод BET); хімічний і мікро-рентгеноспектральний аналізи, моделювання прискореного старіння кераміки у гідротермальних умовах.

### **Наукова новизна отриманих результатів.**

1. Гідротермальним синтезом у лужному середовищі з використанням сумісно осадженої суміші гідроксидів з залишковою вологістю 15–20 % одержано нанодисперсні порошки твердих розчинів на основі  $ZrO_2$ , стабілізованого оксидами ітрію, церію та сумісно стабілізованого вказаними оксидами.
2. Вивчено вплив складу твердого розчину на основі  $ZrO_2$  на фізико-хімічні властивості одержаних нанодисперсних та нанокристалічних порошків в процесі термічної обробки. Показано, що в порошках утворюється фаза  $T-ZrO_2$ , здатність якої до фазового переходу метастабільний  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  підвищується при збільшенні вмісту  $CeO_2$  у складі твердого розчину на основі  $ZrO_2$ .
3. Визначено особливості еволюції мікроструктурних складових одержаних порошків. Показано відсутність росту первинних частинок при нагріванні до 1150 °C.
4. Досліджено низькотемпературну фазову стабільність (старіння) матеріалів, одержаних з порошків, що термічно оброблені за різних умов. Встановлено, що оптимальна температура термічної обробки вихідних порошків – 850 °C.

**Практичне значення одержаних результатів.** Визначені фізико-хімічні властивості одержаних порошків при термічній обробці в інтервалі 400–1300 °C дозволяють прогнозувати особливості фазових перетворень в трансформаційно-зміцнених матеріалах на основі  $ZrO_2$  конструкційного, у тому числі медичного, призначення. Отримані результати можуть бути використані для розробки матеріалів системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , що характеризуються підвищеними характеристиками міцності та низькотемпературною фазовою стабільністю.

Проведено дослідження ефективності використання одержаних порошків для створення керамічного шару головки ендопротезу за допомогою електронно-променевого нанесення покриттів методом осадження з парової фази (ЕВ-PVD). Одержано двошарове покриття “металевий Zr/керамічний шар”, у якому утворилась стовпчасто-подібна мікроструктура.

**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 пошук літератури 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 методом проведено разом з н. с. Рубан 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); електронномікроскопічні дослідження проведено разом з к.ф.-м.н. Даниленко М. І. (ІПМ НАН України) та д.т.н. Корнієм С. А. (Фіз.-мех. інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України); характеристики міцності композитів визначено разом з к.т.н. Мелак Л. М.; стабільність фазового складу визначено спільно з н. с. Рубаном О. К. (ІПМ НАН України).

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

**Апробація роботи.** Матеріали дисертаційної роботи доповідались на 10 міжнародних наукових конференціях: V Міжнародна Самсонівська конференція “Матеріалознавство тугоплавких сполучень” (м. Київ, Україна), 2016, 2018; Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (Харьков, Украина), 2016, 2018; V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» НАНСИС-2016,

(Київ, Україна), 2016; International research and practice conference: “Nanotechnology and nanomaterials “(NANO–2017), (Chernivtsi, Ukraine), 2017; I Міжнародна (XI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», (Вінниця), 2018; Школа-конференція молодих учених «Современное материаловедение: физика, химия, технологи.» (СМФХТ–2019), (Ужгород), 2019.; 6th INTERNATIONAL CONFERENCE, HighMathTech 2019, (Kyiv, Ukraine), 2019.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 19 друкованих праць: 9 статей, з яких 3 віднесено до 3–го квартиля, а 4 опубліковано у фахових виданнях, і 10 тез доповідей на наукових конференціях .

**Об’єм і структура дисертації.** Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 199 найменувань, одного додатку. Роботу викладено на 184 сторінках, вона включає 50 рисунків, 11 таблиць.

## РОЗДІЛ 1

### СИСТЕМА $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ І МАТЕРІАЛИ НА ЇЇ ОСНОВІ

Керамічні матеріали на основі твердих розчинів  $ZrO_2$  широко досліджували з моменту визначення можливості підвищення їх міцності і в'язкості руйнування шляхом використання об'ємного розширення і деформації зсуву, які відбуваються при фазовому перетворенні мартенситного типу тетрагонального твердого розчину на основі  $ZrO_2$  в моноклінний ( $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ ), що може збільшити в'язкість традиційно крихкої кераміки більш, ніж в 4 рази [1]. Встановлено, що фазове перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  призводить до поліпшення властивостей матеріалів на основі  $ZrO_2$  в результаті дії двох різних механізмів: викликаного напругою трансформаційного зміцнення і мікротріщинуватості. Трансформаційне зміцнення – це збільшення в'язкості руйнування матеріалу в результаті фазового перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ , що відбувається в полі напруг навколо вершини тріщини, що поширюється. Для реалізації трансформаційного зміцнення в матеріалі повинна бути метастабільна фаза  $T-ZrO_2$ , здатна до перетворення під дією напруги; перетворення повинно бути фактично миттєвим і пов'язаним зі зміною форми та/або об'єму; крихкість фази що утворилась не повинна бути вище вихідної [2].

Властивості матеріалів на основі  $ZrO_2$ , що обумовлені дією механізму трансформаційного зміцнення, визначає збереження метастабільного  $T-ZrO_2$ , здатного до контрольованого фазового перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ . Інформацію про фазовий склад матеріалів на основі  $ZrO_2$  за різних умов надають діаграми стану відповідних систем, що є основою мікроструктурного проектування кераміки на основі  $ZrO_2$  з необхідним комплексом властивостей [3].

## 1.1 Фазові рівноваги в системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$

Науковою основою створення нових матеріалів системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  є масив даних, що міститься в досліджених до теперішнього часу діаграмах стану систем, утворених вказаними оксидами.

### 1.1.1 Система $ZrO_2 - Y_2O_3$

Система  $ZrO_2-Y_2O_3$  детально досліджена в широкому інтервалі температур і концентрацій, так як є основою для створення матеріалів на основі  $ZrO_2$  широкого спектру застосування. На рис. 1.1 представлена діаграма стану системи  $ZrO_2-Y_2O_3$ , що містить найбільш повне узагальнення багатьох досліджень [4].

Система  $ZrO_2-Y_2O_3$  характеризується обмеженою розчинністю компонентів в твердому стані вище  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  [5]. Проміжна фаза  $Zr_3Y_4O_{12}$  (при високому вмісті  $Y_2O_3$  від 25 до 30 мол.%) існує в системі до  $1380\text{ }^\circ\text{C}$  і має ромбоєдричну структуру. Вище цієї температури  $\delta-Y_4Zr_3O_{12}$  перетворюється в твердий розчин типу флюориту. При збільшенні вмісту  $Y_2O_3$  підвищується температура ліквідусу, що досягає свого максимуму при 20 мол. %  $Y_2O_3$ . На ліквідусі є евтектичне ( $2360\text{ }^\circ\text{C}$ , 87 мол.%  $Y_2O_3$ ) і перитектичне ( $2440\text{ }^\circ\text{C}$ , 76 мол.%  $Y_2O_3$ ) перетворення.

Для створення трансформаційно-зміцнених матеріалів на основі  $ZrO_2$  інтерес проявляється до частини системи  $ZrO_2-Y_2O_3$  зі зниженим вмістом  $Y_2O_3$ . У цій області не встановлені однозначно кордони твердих розчинів на основі різних модифікацій  $ZrO_2$ , а також температури евтектоїдних точок.  $M-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  і  $M-ZrO_2 \rightarrow F-ZrO_2$ . Розчинність  $Y_2O_3$  в  $M-ZrO_2$  не перевищує 1,5 мол. %. Максимальна розчинність  $Y_2O_3$  в  $T-ZrO_2$  не перевищує 4 – 4,5 мол. % і зменшується до 2 мол. % із зростанням температури при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . На рис. 1.2 наведено фрагмент діаграми стану системи  $ZrO_2-Y_2O_3$  з малим вмістом  $Y_2O_3$  за даними [6–7]. Залишкові напруги між різними фазами



можуть впливати на протяжність фазових полів, а метастабільні фази можуть тривалий час зберігатися при низьких температурах.

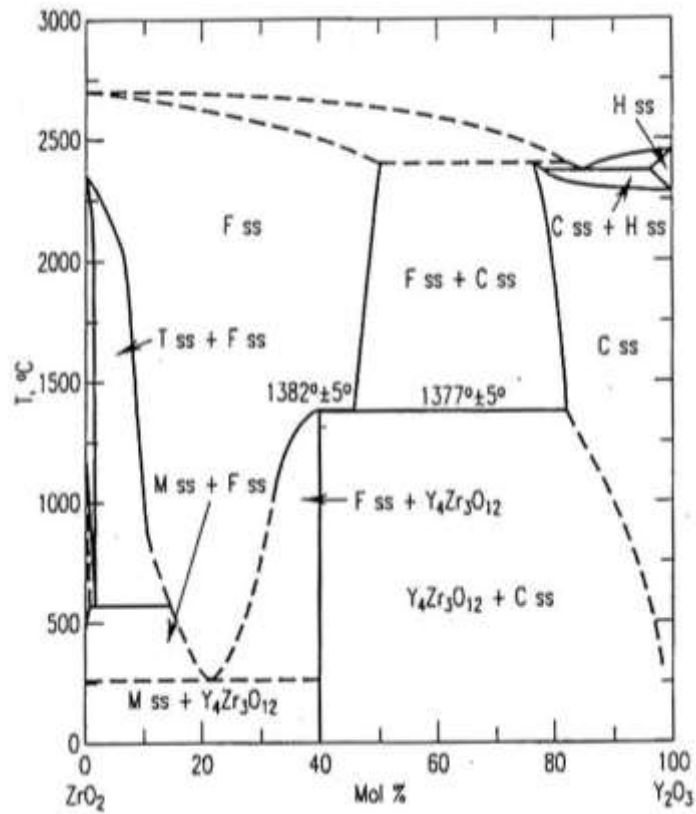


Рисунок 1.1 – Діаграма стану системи  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  [4].

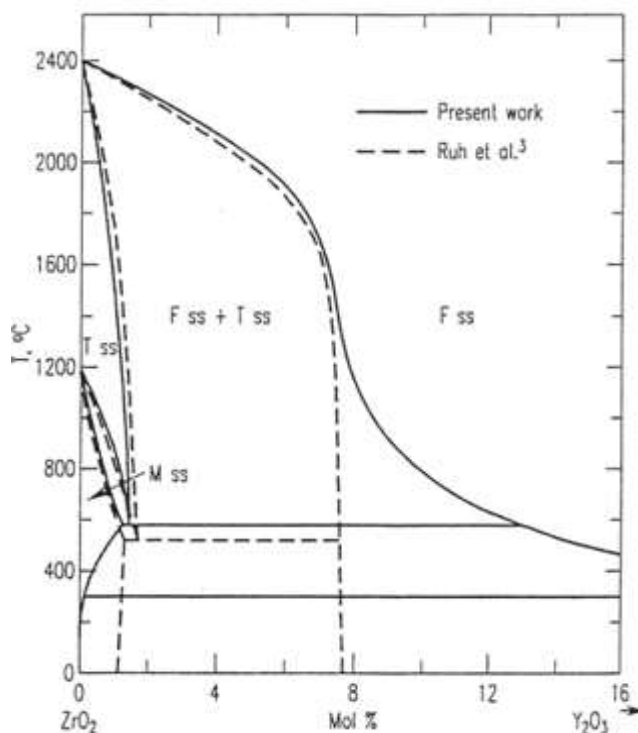


Рисунок 1.2 – Фрагмент діаграми стану системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$  з малим вмістом  $Y_2O_3$  [6–7].

### 1.1.2 Система $ZrO_2$ – $CeO_2$

Взаємодію  $ZrO_2$  з  $CeO_2$  досліджено в роботах [8–10]. Однак спостерігаються деякі розходження в отриманих даних щодо низькотемпературних рівноваг нижче 1100 °C в зв'язку з невизначеністю координат евтектоїду  $T \rightarrow M$  перетворення  $ZrO_2$ , неоднозначністю існування фази  $Ce_2Zr_3O_{10}$  при температурі  $>1600$  °C завдяки можливості часткового перетворення  $CeO_2$  в  $Ce_2O_3$ . Діаграму стану системи  $ZrO_2$ – $CeO_2$  представлено на рис. 1.3.

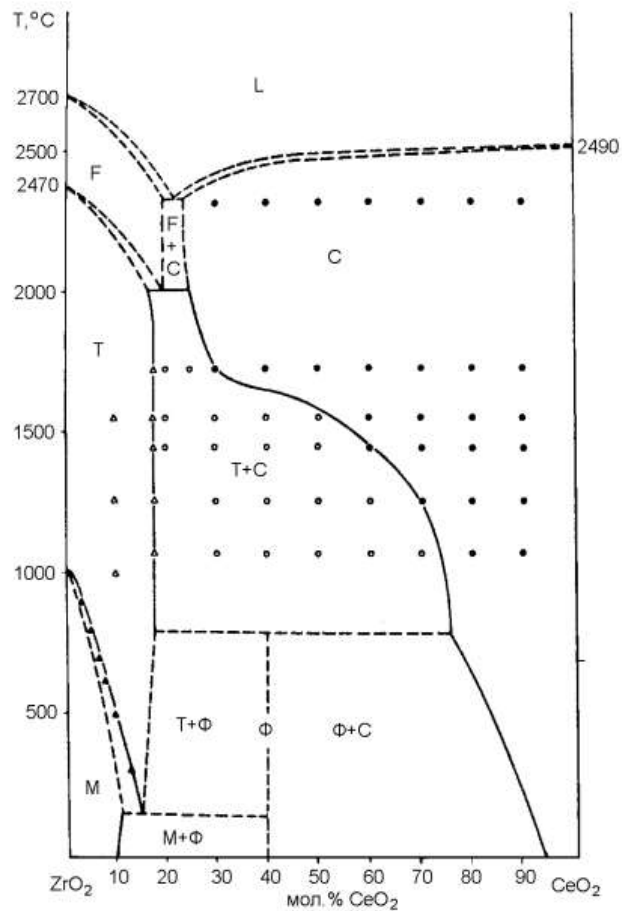


Рисунок 1.3 – Діаграма стану подвійної системи  $ZrO_2$ – $CeO_2$  [10]

В низькотемпературній області діаграми стану системи  $ZrO_2$ – $CeO_2$  виявлено існування наступних фаз (рис.1.3) : моноклінної  $M-ZrO_2$  в інтервалі від 0 до 1 мол.%  $CeO_2$  при 1100 °С, тетрагональної  $T-ZrO_2$  в інтервалі від 0 до 18 мол.%  $CeO_2$  при 1500, 1450 °С і від 2 до 18 мол.%  $CeO_2$  при 1100 °С та кубічної зі структурою типу флюориту  $F-CeO_2$  в інтервалі від 56 до 100 мол.%  $CeO_2$  при 1500 °С, від 60 до 100 мол.%  $CeO_2$  при 1450 °С і від 73 до 100 мол.%  $CeO_2$  при 1100 °С. Знайдено широку двофазну область (F+T) в інтервалі концентрацій 18–56 мол.%  $CeO_2$  при 1500 °С ,18–60 мол.%  $CeO_2$  при 1450 °С та дві гетерогенні області при 1100 °С: широке двофазне поле (F+T) в інтервалі концентрацій 18–73 мол.%  $CeO_2$  і вузька двофазна область (M+T) в інтервалі концентрацій 1–2 мол.%  $CeO_2$ . Тетрагональна модифікація

ZrO<sub>2</sub> не загартовується, замість неї спостерігають утворення моноклінної фази M-ZrO<sub>2</sub> [10–11].

### 1.1.3 Система ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>

Фазові співвідношення у подвійній системі CeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та потрійній системах ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> при 1500 та 1250 °C досліджено в [11–12].

Дослідження твердофазної взаємодії CeO<sub>2</sub> і Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системі CeO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1500 °C і 1250 °C показали, що в зазначеній системі утворюються два типи твердих розчинів, що мають кубічну структуру: на основі F-CeO<sub>2</sub> і C-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, які розділені широким двофазним полем F+C (рис. 1.4). Межі областей гомогенності твердих розчинів на основі F-CeO<sub>2</sub> і C-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> визначенні складами, що містять 35–40% (мол.%) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 60–65% (мол.%) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відповідно. Представлений фрагмент подвійної діаграми стану зазначеної системи має симетричну будову, так як іони церію і ітрію мають близькі іонні радіуси (0,09 і 0,092 нм) і близькі кристалічні структури (структура С-типу оксидів рідкоземельних елементів є похідною від структури флюориту) [11–12].

При 1500 °C в системі ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> виявлені області твердих розчинів на основі Т- і F-ZrO<sub>2</sub>, С-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> різної протяжності (рис. 1.5). Вузьке поле Т-ZrO<sub>2</sub> твердих розчинів витягнуте уздовж подвійної обмежуючої системи ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>, розчинність CeO<sub>2</sub> в Т-ZrO<sub>2</sub> досягає 18% (мол.). На рентгенограмах зразків, що містять 1 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, спостерігали стабілізацію Т-фази ZrO<sub>2</sub>, в той час як в подвійній системі ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> фаза Т-ZrO<sub>2</sub> не гартувалася. Зміна параметрів решітки Т-ZrO<sub>2</sub> при розчиненні в ньому оксиду ітрію незначна.

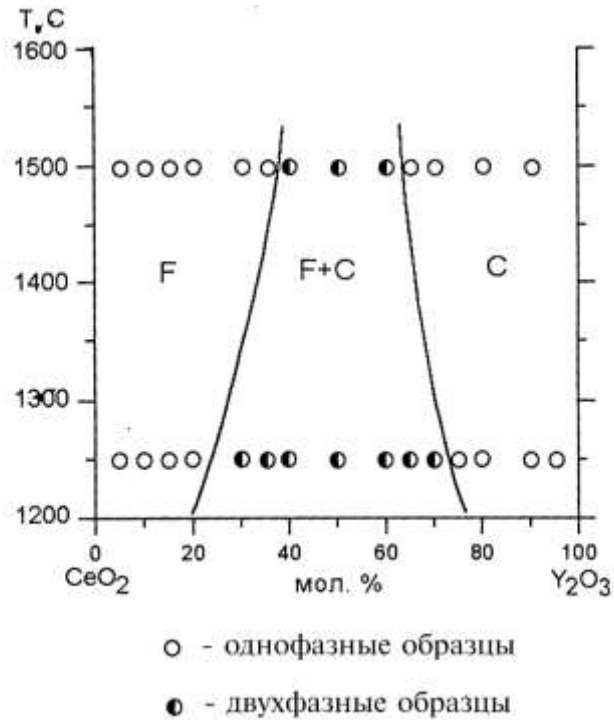


Рисунок 1.4 – Фазові співвідношення в системі  $\text{CeO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  в інтервалі температур 1250–1500 °С [11].

При розчиненні 2 % (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  по ізоконцентраті 10% (мол.)  $\text{CeO}_2$  параметри елементарної комірки  $\text{T-ZrO}_2$  збільшуються від  $a=0,5123$  нм,  $c=0,5209$  нм ( $c/a=1,02$ ) при 1 % (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  до  $a=0,5126$  нм,  $c=0,5209$  нм ( $c/a=1,02$ ) [11].

Найбільшу протяжність має область гомогенності твердих розчинів на основі  $\text{F-ZrO}_2$ . Поле зазначених твердих розчинів, спираючись на відповідні склади в обмежуючих подвійних системах  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{CeO}_2$  і  $\text{CeO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ , зсувається в бік збільшення вмісту  $\text{CeO}_2$ . Ці тверді розчини існують в рівновазі з усіма фазами, які спостерігаються в системі [11].

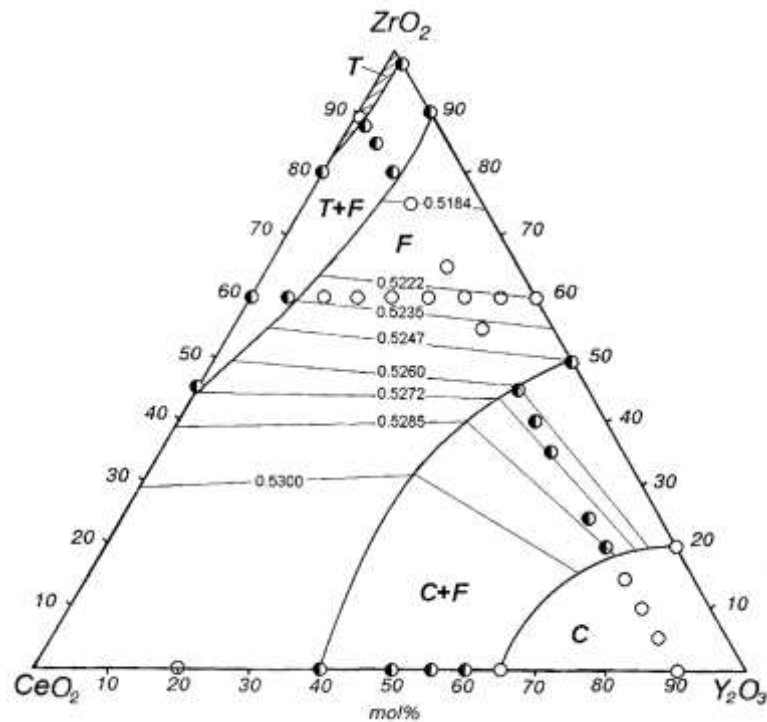


Рисунок 1.5 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  після відпалу зразків при 1500 °С [11].

При 1250 °С в системі  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  виявлені області твердих розчинів різної протяжності на основі  $T$ - $ZrO_2$ ,  $F$ - $ZrO_2$ ,  $C$ - $Y_2O_3$  і впорядкованої  $\delta$ -фази (рис. 1.6). Вузьке поле твердих розчинів на основі  $T$ - $ZrO_2$  витягнуто уздовж подвійних обмежуючих системи  $ZrO_2$ – $CeO_2$ . Розчинність  $CeO_2$  в  $T$ - $ZrO_2$  досягає 18% (мол.) при даній температурі. На рентгенограмах зразків, що містять 1% (мол.)  $Y_2O_3$  по ізоконцентраті 10% (мол.)  $CeO_2$  і 5% (мол.)  $Y_2O_3$  по ізоконцентраті 60% (мол.)  $ZrO_2$ , спостерігали часткову і повну стабілізацію  $T$ - $ZrO_2$ , в той час як в подвійній системі  $ZrO_2$ – $CeO_2$  фаза  $T$ - $ZrO_2$  не гартується [12].

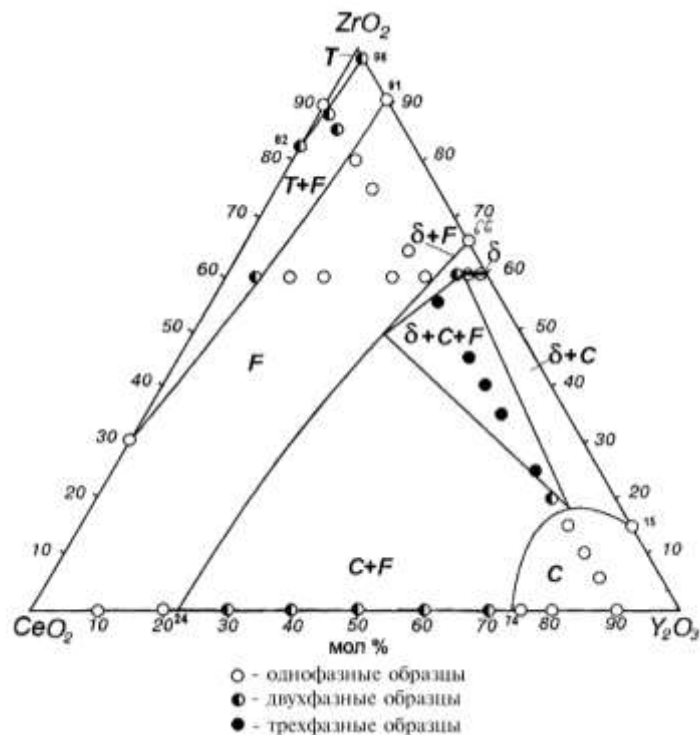


Рисунок 1.6 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  після відпалу зразків при 1250 °С [12].

Як і при 1500 °С (рис. 1.5) найбільшу протяжність має область гомогенності твердих розчинів на основі F- $ZrO_2$  (рис. 1.6). Фази типу флюориту на основі  $ZrO_2$  та  $CeO_2$  утворюють безперервний ряд твердих розчинів. Поле зазначених твердих розчинів плавно зсувається в бік збільшення вмісту  $CeO_2$ . Ці тверді розчини знаходяться в рівновазі зі всіма фазами, які спостерігаються в системі [12].

Ізотермічний переріз системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  при 1250 °С (рис 1.6) перетинає одну трифазну ( $\delta$ +C+F) і чотири двофазні області (C+F,  $\delta$ +F, C+ $\delta$  і T+F) на відміну від ізотермічного перетину при 1500 °С (рис.1.5) [11], яке характеризується наявністю тільки двох двофазних областей C+F і T+F, що пов'язано з відсутністю впорядкованої  $\delta$ -фази при 1500 °С. Для ізотермічних перетинів діаграми стану системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  при 1500 і 1250 °С

характерним є те, що з пониженням температури звужуються області гомогенності Т- і F-фаз і збільшується протяжність двофазних областей [12].

Таким чином, в системі  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  в інтервалі 1250–1500 °С існує вузьке поле Т- $ZrO_2$ , яке витягнуто уздовж подвійної обмежуючої системи  $ZrO_2$ – $CeO_2$  (рис. 1.5,1.6). Розчинність  $Y_2O_3$  в Т- $ZrO_2$  досягає 2 мол.%, а  $CeO_2$  в Т- $ZrO_2$  досягає 18 мол.% при зазначених температурах. Це відкриває можливості створення матеріалів системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  з різними співвідношеннями  $Y_2O_3$  і  $CeO_2$  в складі тетрагонального твердого розчину на основі  $ZrO_2$ .

## 1.2 Матеріали системи $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$

Кераміка на основі  $ZrO_2$  характеризується високою міцністю, трещиностійкістю, хімічною стабільністю, низькою теплопровідністю, високою пластичністю і іонною провідністю при високих температурах, біоінертністю, біологічною сумісністю. Біоінертність  $ZrO_2$  відкрила перспективи для його використання в медицині для створення біоімплантатів та медичних інструментів. Варіювання структурою дозволяє змінювати фізико-хімічні та фізико-механічні властивості матеріалів в широких межах при обраному хімічному складі. Основний фактор високого рівня характеристик міцності матеріалів на основі  $ZrO_2$ –трансформаційне зміцнення. Дія цього механізму обумовлена присутністю у матеріалах тетрагонального твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (Т- $ZrO_2$ ), який під дією прикладеного навантаження перетворюється на моноклінний  $ZrO_2$  (М- $ZrO_2$ ) на вершині тріщини, що розпоширюється [13].

Залежно від фазового складу нове покоління керамічних матеріалів на основі  $ZrO_2$  з підвищеними фізико-хімічними властивостями розділяють на кілька категорій: тетрагональний полікрісталічний діоксид цирконію (Tetragonal Zirconia Polycrystals – TZP), частково стабілізований трансформаційно – зміцнений діоксид цирконію (ТТ-PSZ), кераміка на



основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в якій  $\text{ZrO}_2$  виступає як зміцнююча фаза (ZTA) [14–15].  
Області існування PSZ та TZP матеріалів системи  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  представлено на рис. 1.7 [16].

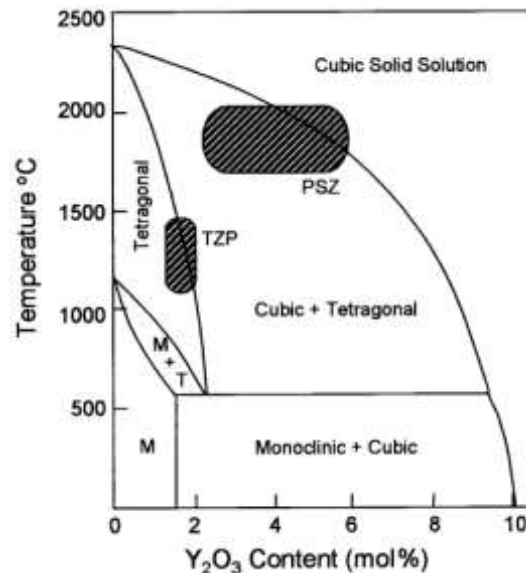


Рисунок 1.7 – Області існування PSZ та TZP матеріалів системи  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  [16].

В системах  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$  і  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$  розроблено TZP-кераміку для застосування в області 25–900 °C. Фазовий склад TZP – 100 % T- $\text{ZrO}_2$ . Матеріали характеризуються дрібнозернистою структурою (розмір зерен 0,1–0,4 мкм). [14–17], [18]. Комерційні матеріали Y-TZP готують в діапазоні складів 1,75–3,5 мол.% (3,5–8,7 мас.%)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [19]. Основний розвиток отримали роботи в області створення Y-TZP, що володіють надвисокими значеннями міцності (>1500 МПа) [20]. Y-TZP кераміка зносо- та корозійно стійка до високих температур, характеризується низькою теплопровідністю та високою іонною провідністю, біосумісністю з організмом людини і має чудовий естетичний вигляд. Широко використовується при створенні матеріалів конструкційного та інструментального призначення, твердих електролітів твердооксидних

паливних комірок, керамічного шару термобар'єрних покриттів. Однак, для Y-TZP характерно різке зниження механічних характеристик в інтервалі 100–300 °C особливо в присутності парів води (старіння). Ця низькотемпературна деградація механічних властивостей знижує можливості використання Y-TZP в медицині [21].

В'язкість руйнування Ce-TZP досягає 12 - 20 МПа·м<sup>0,5</sup>, що значно вище, ніж у Y-TZP, а міцність Ce-TZP (досягає 800 МПа) істотно нижче [22] В дрібнозернистих матеріалах Ce-TZP [23–24], що містять 12 мол.% CeO<sub>2</sub> (12Ce-TZP), оборотне перетворення мартенситного типу T-ZrO<sub>2</sub>→M-ZrO<sub>2</sub> відбувається в зразках, охолоджених нижче температури навколишнього середовища [25]. 12Ce-TZP характеризується високим значенням в'язкості руйнування, K<sub>1c</sub>=35 МПа·м<sup>0,5</sup> [26]. Серед матеріалів ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> склад 12 Ce-TZP показав найвищу стійкість до старіння [27]. Ce-TZP використовують для виготовлення підшипників ковзання, фільтр для волочіння кольорових металів та інші [24]. При оптимальному вмісті CeO<sub>2</sub>, стійкість до низькотемпературної деградації властивостей у присутності води матеріалів Ce-TZP вище, ніж в Y-TZP, тому вважають, що Ce-TZP можна розглядати як біоінертний матеріал, альтернативний Y-TZP і ZTA [28–29].

Термопружний характер фазового перетворення T-ZrO<sub>2</sub>→M-ZrO<sub>2</sub> мартенситного типу обумовлює можливість прояву ефекту пам'яті форми – повернення до первісної форми при нагріванні – в кераміці на основі ZrO<sub>2</sub> [30–31]. Вперше прояв ефекту пам'яті форми (ЕПФ) встановлено в [32] для матеріалів системи ZrO<sub>2</sub>-MgO. ЕПФ матеріалів системи ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (Ce-TZP) в макроскопічному масштабі визначено в [33] і показано, що акомодация форми в Ce-TZP виникає в результаті двійникування і пружних спотворень. Матеріали на основі ZrO<sub>2</sub> з ЕПФ вважають новим класом високотемпературних інтелектуальних (смарт) матеріалів через те, що вони можуть працювати в інтервалі 0–1200 °C, що набагато вище, ніж у металевих сплавах з ЕПФ (0–500 °C) [34]. Останнім часом досліджено матеріали з ЕПФ систем ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35] та ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> [36–38].

Різниця в міцності між Y-TZP і Ce-TZP частково пов'язана з тим фактом, що розмір зерен в повністю спеченому 3Y-TZP зазвичай всього 0,3 мкм, тоді як в спеченому Ce-TZP може перевищувати 1,5-2,0 мкм. Більш високі значення в'язкості руйнування Ce-TZP обумовлені великим розміром процес-зони. Залежно від концентрації стабілізатора і розміру зерен ширина процес-зони в Ce-TZP знаходиться в діапазоні 100 мкм, в той час як у Y-TZP вона набагато менше, зазвичай кілька мікрометрів [52].

Система  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  відкриває широкі можливості для оптимізації міцності, в'язкості і термічної стабільності TZP – кераміки. Матеріали вказаної системи поєднують високу міцність Y-TZP з високим критичним коефіцієнтом в'язкості руйнування ( $K_{Ic}$ ) та стійкістю до процесу старіння Ce-TZP. [3,41]. В'язкість руйнування матеріалів Y, Ce-TZP досягає 13-15 МПа · м<sup>0,5</sup> [42–43]. Визначено, що в цих дрібнозернистих матеріалах фаза T-ZrO<sub>2</sub> зберігається не тільки до кімнатної температури, але і до 77 К (-196 °С) Матеріали характеризуються високою хімічною однорідністю і стійкістю до парової корозії, але їх міцність досягає лише – 600 МПа [39–40].

Повідомляється, що висока в'язкість отримана для кераміки, що містить 5,5 мол.% CeO<sub>2</sub> і 2 мол.% YO<sub>1,5</sub> [41], а міцність - при вмісті 10 мол.% CeO<sub>2</sub> і 1 мол.% YO<sub>1,5</sub> [42]. При вмісті 6,5-7 мол.% CeO<sub>2</sub> і 2,25-3 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> досягли оптимального поєднання міцності і в'язкості руйнування матеріалів [43–45].

Одна з основних вимог до керамічної шару термобір'єрних покриттів - висока фазова стабільність в умовах експлуатації. Це пов'язано з тим, що висока температура прискорює процеси, що термічно активуються, в тому числі мартенситне фазове перетворення T-ZrO<sub>2</sub>→M-ZrO<sub>2</sub> твердих розчинів на основі діоксиду цирконію, що супроводжується 3-5% об'ємним розширенням. Склад (мас.%) 72,5ZrO<sub>2</sub>-25CeO<sub>2</sub>-2,5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> розглядають як альтернативу традиційному матеріалу верхнього керамічного шару термобір'єрних покриттів (мас.%) ZrO<sub>2</sub>-6-8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Визначено, що ZrO<sub>2</sub>, спільно стабілізований оксидами ітрію і церію характеризується більш

високою фазової стабільністю і тривалим терміном служби, поліпшеною теплоізоляцією, більш високим КТР, високою стійкістю до корозії і термічному удару, ніж  $ZrO_2$ , стабілізований  $Y_2O_3$  [46–50].

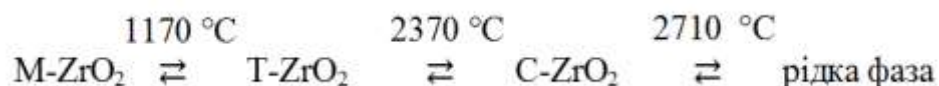
В [51] досліджено кераміку  $ZrO_2$  (8 мол.%  $Y_2O_3$ ) з добавкою 10, 12 і 14 мас.%  $Ce_2O_3$ , яка була виготовлена мікрохвильовим і звичайним методами спікання. Виявлено, що розмір зерен спеченої кераміки 8YSZ+ $CeO_2$  зменшується при додаванні  $CeO_2$ .  $CeO_2$  не впливає на фазовий склад матеріалу, а твердість по Віккерсу кераміки вище при збільшенні вмісту  $CeO_2$  [51].

Перспективним напрямком вважають створення матеріалів з ефектом пам'яті форми (ЕПФ) системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ . Дослідження матеріалів з ЕПФ системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  з різним вмістом (8–12 мол.%)  $CeO_2$  і (0,25–0,75 мол.%)  $Y_2O_3$  показало, що композит складу (мол.%) 8Ce–0,5Y–TZP, спечений протягом 6 год. при 1 773 К, демонструє повернення до початкового стану після деформації 1,2% при відносно високій робочій температурі (вище 500 °С), що є найкращим проявом ЕПФ серед відомої кераміки з пам'яттю форми [52–54].

Дисипація енергії при фазовому перетворенні  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  в TZP особливо висока і призводить при оптимальній структурі до екстремально високих механічних характеристик:  $\sigma_{\text{виг}}$  до 2400 МПа при  $K_{1c}$  близько 15 МПа·м<sup>0,5</sup> [57]. Значне підвищення механічних властивостей в трансформаційно-зміцнених матеріалах обумовлено перетворенням зерен метастабільного  $T-ZrO_2$  в  $M-ZrO_2$ , викликаного зсувними напруженнями на вершині тріщини, що розповсюджується. Тому здатність до перетворення метастабільних зерен  $T-ZrO_2$  в зоні поширення тріщини грає домінуючу роль в гранично досяжних властивостях TZP. Але складно остаточно визначити діапазон вмісту стабілізаторів, що забезпечують оптимальну міцність і в'язкість матеріалів системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ .

### 1.3 Особливості фазових перетворень метастабільних твердих розчинів на основі $ZrO_2$

Добре - відомо, що в  $ZrO_2$  відбуваються поліморфні перетворення [58–59].



Схематично кристалічні ґратки трьох модифікацій  $ZrO_2$  представлено на рис.1.8 [54].

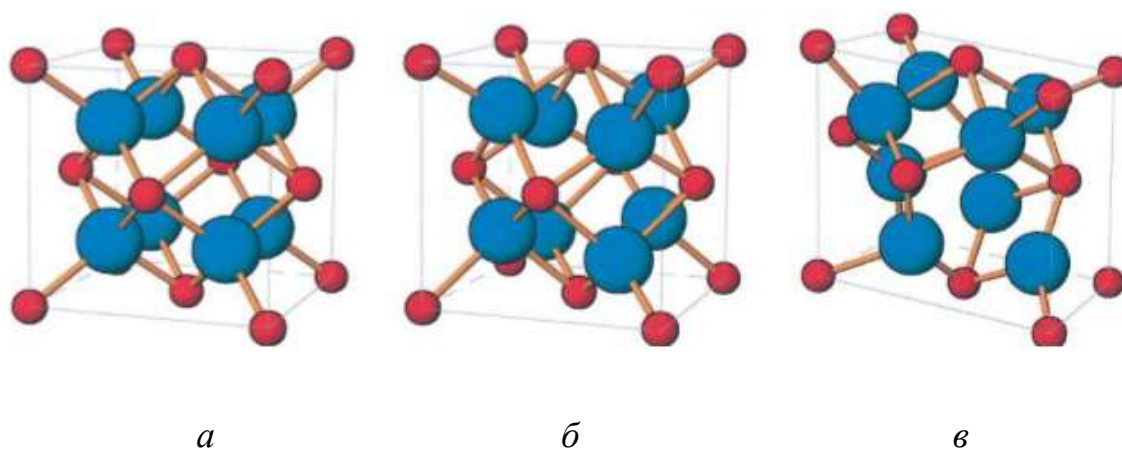


Рисунок 1.8 – Схеми кристалічних ґраток трьох модифікацій  $ZrO_2$  (*a*–кубічна, *б*–тетрагональна, *в*–моноклінна) [54].

Крім вище перерахованих фаз  $ZrO_2$ , існує також особлива ромбічна модифікація, що утворюється при високому тиску близько  $23 \cdot 10^9$  Па і є метастабільною за нормальних умов [55,60].

Моноклінна фаза  $ZrO_2$  (щільність  $5.56 \text{ г/см}^3$ ) існує нижче  $1170\text{ }^\circ\text{C}$ . Просторова група  $P2_1/c$ ,  $a_m = 0.5156 \text{ нм}$ ,  $b_m = 0.5191 \text{ нм}$ ,  $c_m = 0.5304 \text{ нм}$ ,  $\beta = 98.9^\circ$ . Головні особливості структури  $M-ZrO_2$ : навколо атома цирконію на різних відстанях і під різними кутами розташовано 7 атомів кисню; є шари з трикутною координацією  $O_I-Zr_3$  і (викривленої) тетраедричною координацією  $O_{II}-Zr_4$ ; атоми цирконію розташовані в шарах, паралельних

кристалографічних площинах, розділених з кожного боку атомами  $O_I$  і  $O_{II}$ ; шар атомів  $O_I$ , що розділяє атоми цирконію, ширше, ніж шар атомів  $O_{II}$  [61].

Тетрагональна фаза  $ZrO_2$  (щільність  $6.1 \text{ г/см}^3$ ) існує в інтервалі  $2370 \text{ }^\circ\text{C} - 1170 \text{ }^\circ\text{C}$ , просторова група ( $P4_2/nmc$ ),  $a_t = 0.5094 \text{ нм}$ ,  $c_t = 0.5177 \text{ нм}$ . Т- $ZrO_2$  має злегка викривлену структуру флюориту. У кристалічній структурі Т- $ZrO_2$  атом цирконію оточений вісьмома атомами кисню, з яких чотири знаходяться на відстанях  $0,2455 \text{ нм}$ , а інші чотири - на відстанях  $0,2065 \text{ нм}$ . Шари  $O_I$  і  $O_{II}$  мають однакову ширину [58,61–62].

Кубічна фаза  $ZrO_2$  (щільність  $6.27 \text{ г/см}^3$ ) має структуру типу флюориту ( $CaF_2$ ). Існує в інтервалі  $2370 (2285) \text{ }^\circ\text{C} - 2706 \text{ }^\circ\text{C}$ , просторова група  $Fm\bar{3}m$ ,  $a_c = 0.5124 \text{ нм}$ . У кристалічній структурі С- $ZrO_2$  кожен атом цирконію оточений вісьмома розташованими на рівних відстанях атомами кисню. Атоми кисню розташовані в центрах тетрадрів, в вершинах яких знаходяться атоми цирконію [58,61–62].

Фазовий перехід  $T-ZrO_2 \leftrightarrow C-ZrO_2$  має дифузійну природу, не пов'язаний з істотною перебудовою структури і відбувається за рахунок специфічної перебудови кисневої кубічної підґратки (при якій одна половина атомів кисню зміщується щодо іншої) і подовження елементарної комірки в напрямку зсуву атомів кисню [63].

Перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  в чистому  $ZrO_2$  протікає по мартенситному механізму і відбувається з гістерезисом в температурному інтервалі в межах  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  і супроводжується деформацією зсуву (0,16). Об'єм елементарної комірки стрибкоподібно змінюється при температурі фазового перетворення  $M-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ , тому при охолодженні відбувається значна зміна об'єму під час зворотного фазового перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ , яке супроводжується об'ємним розширенням ( $\sim 5-9\%$ ) [58,61].

### 1.3.1. Характеристика мартенситного фазового перетворення

Мартенситне перетворення - це закономірна перебудова решітки, при якій атоми не обмінюється місцями, а зміщаються один щодо іншого на відстані, що не перевищують міжатомні. Перетворення характеризується великою швидкістю при низьких температурах, закономірною орієнтацією мартенситної фази по відношенню до вихідної. Лімітуючою стадією є утворення зародків, так як виникаючі кристали виростають миттєво ( $\sim 10^{-7}$ с). Типові кінетичні криві мартенситного і дифузійного перетворень в ізотермічних умовах представлені на рис. 1.9. Змінити кінетику мартенситного перетворення можна за допомогою попереднього впливу на вихідну фазу. Обробка, яка веде до накопичення в початковій фазі структурних дефектів (наприклад, пластична деформація або нейтронне опромінення), сприяє гетерогенному утворенні зародків нової фази, але її зростання може бути обмежено цими дефектами. При досить сильному впливі може змінюватися і сам механізм перетворення. Так, в результаті інтенсивного помолу  $\alpha$ -фази  $ZrO_2$  мартенситне перетворення в  $\beta$ -фазу замінюється дифузійним, про що свідчить зміна характеру кінетичних кривих [64].

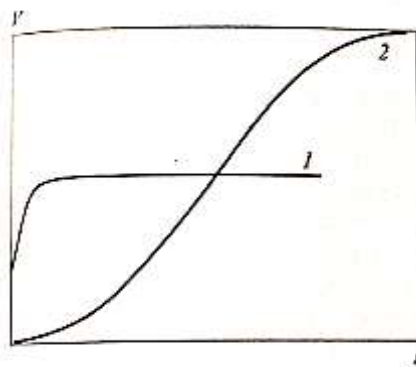


Рисунок 1.9. – Типова ізотермічна кінетика мартенситних (1) і дифузійних (2) перетворень [64].

Мартенситне перетворення зазвичай бездифузійне і проявляє атермальну кінетику, хоча іноді може бути термічно зародженим. Перетворення відбувається шляхом кооперативного переміщення великої кількості атомів, тому існує певне кристалографічне співвідношення між T-ZrO<sub>2</sub> та M-ZrO<sub>2</sub>, що утворюється. Кінетика є не дуже чітким критерієм для характеристики мартенситного перетворення, кращими критеріями є геометричні та кристалографічні фактори, тому що вони проявляються усіма мартенситними перетвореннями. Дія мартенситного механізму перетворення тим імовірніше, чим менше структурних дефектів міститься у вихідній фазі. Перетворення досить швидко зупиняється при вичерпанні місць зародкоутворення, і для його поновлення потрібен термодинамічний стимул. Гістерезис мартенситного перетворення T-ZrO<sub>2</sub>→M-ZrO<sub>2</sub> викликаний необхідністю компенсації пружної енергії та підвищенням його рушійної сили [65].

Кристали M-ZrO<sub>2</sub> після мартенситного перетворення мають пластинчасту або рейкову форму, так як прагнення системи до зменшення вільної енергії обумовлює таку морфологію кристалів, при якій "пружна енергія" мінімальна. Товщина кристалів, що утворились, набагато менше розмірів зерен вихідної фази, а їх внутрішня будова характеризується високою щільністю дислокацій, двійників, дефектів упаковки [65–66]. Зовнішньою ознакою мартенситного перетворення є поверхневий рельєф, що виникає внаслідок макроскопічного зсуву при кооперативній перебудові решітки [67–68].

### 1.3.2 Метастабільні фази ZrO<sub>2</sub>

Дослідження метастабільних фаз ZrO<sub>2</sub> представляє особливий інтерес, тому що вони мають підвищену (порівняно з термодинамічними стабільними фазами) реакційну здатність.

В [60] показано, що для ZrO<sub>2</sub> встановлено існування метастабільних тетрагональної і кубічної фаз, стійких від кімнатної температури до 600–



800 °C. Вказані фази утворюються при термічному розкладанні солей цирконію, нагріванні гідроксиду, окисленні металевого цирконію, опроміненні цирконію швидкими нейтронами, але дані про структурний стан метастабільних фаз  $ZrO_2$  і температури їх появи далеко не однозначні [60].

Метастабільні фази  $ZrO_2$  зазвичай утворюються при переході аморфного  $ZrO_2$  в кристалічний стан. Аморфний  $ZrO_2$  може утворитися як проміжна фаза при термічному розкладанні різних солей цирконію, його органічних похідних, гідроксиду цирконію, а також при фазоутворенні в тонких оксидних плівках, частинках малого розміру, в оксидних плівках на металевому цирконії і його сплавах. В [60] пояснення природи метастабільних фаз  $ZrO_2$  зведено до чотирьох концепцій: високотемпературні фази  $ZrO_2$  стабілізують аніонні вакансії, переміщаючи їх область стабільності в сторону низьких температур, крім того, стабілізуючу дію надають і інші дефекти структури; існування метастабільних фаз  $ZrO_2$  впливає з правила Оствальда; існування метастабільних фаз  $ZrO_2$  можна пояснити на основі зміни поверхневої енергії; стабілізуючу дію на метастабільні фази  $ZrO_2$  мають домішки, наприклад, гідроксильні групи.

Діоксид цирконію, що виникає як продукт хімічної реакції, також є аморфним на стадії, що попереджає кристалізацію, оскільки для утворення зародку кристалічної фази потрібно накопичення певної кількості речовини. Можна вважати, що у всіх випадках утворення метастабільних фаз відбувається на стадії формування кристалічної ґратки  $ZrO_2$ . Для цього випадку Оствальд [69] сформулював правило: при переході від нестійкого стану до сталого система повинна пройти через всі проміжні стани. Згідно з цим правилом речовина має перейти з аморфного стану спочатку в високотемпературну кристалічну форму, потім послідовно в більш низькотемпературні, аж до стійкої фази. Вказане правило часто знаходить підтвердження в експериментах [70].

Значення поверхневого натягу, наявність домішок, дефектів структури в кінцевому рахунку визначають характер і значення внутрішніх напружень в

кристалі. Внаслідок впливу всіх цих факторів сумарні напруги можуть бути більше і еквівалентні тим, які виникають в результаті застосування такого зовнішнього тиску, при якому термодинамічно стійкою стає більш високотемпературна форма кристалічної структури відповідно до  $p-t$  діаграми  $ZrO_2$ . Загальним чинником, що визначає існування метастабільних фаз  $ZrO_2$ , є концентрація пружних напружень, на яку впливають фізико-хімічна передісторія і склад зразка [60].

Модифікацією правила Оствальда є принцип орієнтаційно-розмірних відповідностей Данкова [71], згідно з яким в будь-якій системі з найбільшою швидкістю утворюються такі фази, структура яких в найменшій мірі відрізняється від структури вихідної речовини (близькі структури відповідають і близьким значенням амплітуді термічних коливань атомів, що складають їх).

Структура аморфного діоксиду цирконію являє собою агрегати з площин (111) флюоритової решітки, тому, природно, з неї повинна в першу чергу формуватися  $\gamma$ -фаза  $ZrO_2$ . Кубічна модифікація  $ZrO_2$  характеризується найбільшою щільністю. Даних по щільності гідроксиду цирконію немає. Виходячи з його будови, що представляє площині флюоритної структури, можна зробити висновок, що щільність гідроксиду цирконію більше ніж у  $\beta$ - або  $\alpha$ -фази  $ZrO_2$ . Отже, гідроксильний покрив поверхні  $ZrO_2$  буде приводити до виникнення стискаючих зусиль, які загальмовують  $\beta \rightarrow \alpha$  - перетворення [70].

Таким чином, правило ступенів Оствальда і принцип орієнтаційно-розмірних відповідностей Данкова вказують на те, що при переході  $ZrO_2$  з аморфного стану в кристалічний в першу чергу повинна формуватися кристалічна структура  $\gamma'$ - $ZrO_2$ , а потім  $\beta'$ - і  $\alpha$ -форма [70].

Відповідно до чотирьох концепцій існування метастабільних фаз  $ZrO_2$ , наведених вище, на збережаного метастабільного  $T$ - $ZrO_2$  в нестабілізованому  $ZrO_2$  при кімнатній температурі впливає ряд факторів.

В  $M\text{-ZrO}_2$ , який стабільний при більш низьких температурах, координаційне число катіонів  $Zr^{4+}$  складає 7; в той час як в  $T\text{-ZrO}_2$  і  $C\text{-ZrO}_2$  дорівнює 8. Сильна ковалентна природа зв'язку  $Zr\text{-O}$  сприяє семикратному координаційному числу, і, як результат,  $M\text{-ZrO}_2$  є термодинамічно стабільним при кімнатній температурі. Концентрація кисневих вакансій в решітці  $ZrO_2$  збільшується при більш високих температурах і, в першу чергу, відповідає за стабілізацію  $T\text{-ZrO}_2$  (що вимагає невеликій концентрації кисневих вакансій) і  $C\text{-ZrO}_2$  (яка вимагає великої концентрації кисневих вакансій) при більш високих температурах. Для розміщення термічно генерованих кисневих вакансій структура  $ZrO_2$  змінюється на структуру, що має восьмикратну координацію (тетрагональну або кубічну), в той час як координаційне число катіонів  $Zr^{4+}$  наближається до 7, завдяки асоціації катіонів  $Zr^{4+}$  з кисневими вакансіями. Таким чином, генерація і асоціація кисневих вакансій з катіонами  $Zr^{4+}$  в першу чергу відповідальні за стабілізацію  $T\text{-ZrO}_2$  і  $C\text{-ZrO}_2$  при високих температурах. Надмірна концентрація кисневих вакансій в цих умовах створюється завдяки високим температурам. Надлишок кисневих вакансій також можна створити при більш низьких температурах і парціальному тиску кисню (наприклад, в вакуумі). Термічна обробка  $T\text{-ZrO}_2$  або  $M\text{-ZrO}_2$  при відносно нижчих температурах в середовищах з низьким парціальним тиском кисню призводить до фазових перетворень  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow C\text{-ZrO}_2$  або  $M\text{-ZrO}_2 \rightarrow C\text{-ZrO}_2$ , які пов'язані з утворенням надлишкових кисневих вакансій. Зворотне перетворення спостерігається, коли зразок піддається впливу повітря, що пов'язано з дифузією іонів кисню в ґрати  $ZrO_2$  з навколишньої атмосфери. Стабільність тетрагональної і кубічної фаз при високих температурах і низькому парціальному тиску кисню переконливо свідчить про те, що стабілізація тетрагональної або кубічної фаз нестабілізованої  $ZrO_2$  визначається вакансіями іонів кисню [72].

Наступним важливим фактором є те, що температура мартенситного фазового перетворення  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$  залежить від розміру частинок.

Вперше в [73] показано, що існує критичний розмір кристалітів, близько 30 нм, вище якого метастабільна тетрагональна фаза  $ZrO_2$  не може існувати при кімнатній температурі. Стабілізація високотемпературної фази T- $ZrO_2$  в метастабільних станах при кімнатній температурі корелює з властивостями активних порошків: з малим середнім розміром кристалітів, великою питомою поверхнею і значним надлишком вільної енергії [73].

Збереження розмірів зерен менше критичного розміру є умовою стабільності високотемпературних фаз  $ZrO_2$  при низькій температурі в нанокристалічному стані. При цьому, високотемпературна фаза повинна формуватися в процесі отримання, а її зернистість повинна залишатися менше критичного розміру при наступному охолодженні. Отримання нанокристалічних порошків і матеріалів зазвичай пов'язане з нерівноважними умовами, параметри обробки помітно впливають на структуру, і, в свою чергу, характер фазових перетворень. Співіснування двох фаз при одній і тій же зернистості пояснюється різною формою частинок, що може привести до деякої амплітуди зміни критичного розміру частинок [74]. В [68] показано, що температура фазового перетворення T- $ZrO_2 \rightarrow$  M- $ZrO_2$  змінюється лінійно зворотньопропорційно розмірам кристалітів/зерен.

В [75] визначено, що незначні локальні орторомбичні спотворення симетрії можуть бути причиною стабілізації метастабільного T- $ZrO_2$  до кімнатної температури завдяки збільшенню локальної деформації при розмірі частинок менше 20 нм. Вплив спотворень кристалічної ґратки на збереження метастабільного T- $ZrO_2$  при кімнатній температурі підтверджено в [76]

В [77] встановлено, що пресування зразків при підвищених температурах (100–250 °C) прискорює утворення рівноважного M- $ZrO_2$ . автори [77] вважають, що при спільному впливі тиску і температури зменшується кількість структурних дефектів, що сприяють стабілізації нерівноважної T- $ZrO_2$ . Крім цього показано, що при добавці  $Al_2O_3$  стабілізується метастабільний T- $ZrO_2$ . Механохімічна обробка і

заморожування при 77 К не впливають на характер фазового переходу  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$  [77].

### 1.3.3 Тверді розчини на основі $ZrO_2$

Для того, щоб запобігти неконтрольованому фазовому перетворенню  $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$  і усунути руйнування спечених матеріалів на основі  $ZrO_2$ , в даний час використовують тверді розчини на основі  $ZrO_2$ , в яких часто використовують  $Y_2O_3$  та  $CeO_2$  [54,78–81].

Стабілізація  $ZrO_2$  оксидами ітрію та церію запобігає оборотному фазовому переходу  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$  при охолодженні матеріалів. З кристалохімічної точки зору стабілізація  $ZrO_2$  полягає в тому, що кристалічна гратка  $ZrO_2$  набуває міцних стійких зв'язків, які не можуть бути зруйновані при термообробці аж до температури плавлення [82]. Ступінь стабілізації  $ZrO_2$  залежить від виду стабілізатора, його кількості, температури спікання, кількості домішок, що містяться у  $ZrO_2$  та інших факторів [83].

Стимування мартенситного фазового перетворення в малих об'ємах метастабільної фази призвело до визначення «критичного розміру частинок»  $T\text{-ZrO}_2$ , що, в свою чергу, зумовило створення матеріалів, у яких розподілення частинок метастабільного  $T\text{-ZrO}_2$  отримано або шляхом спеціальної обробки (евтектоїдного старіння) матриці  $ZrO_2$ , або добавками  $ZrO_2$  до матриці іншого складу (наприклад,  $Al_2O_3$ ). Збереження розміру частинок  $T\text{-ZrO}_2$  в межах критичних розмірів (які сильно залежать від стабілізуючої добавки і модуля пружності матричної фази) - одна з умов отримання TZP [65]. У кожній системі на основі  $ZrO_2$  існує свій характерний критичний розмір частинок, вище якого можливо спонтанне перетворення  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$  при охолодженні, що знижує характеристики міцності матеріалів. Так, у системі  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$  критичний розмір частинок складає 0,3 мкм, а в системі  $Al_2O_3\text{-}ZrO_2$  він може змінюватися від 0,6 до 1 мкм. [84]. За даними [85] критичний розмір частинок у системі  $Al_2O_3\text{-}ZrO_2$  становить 380-450 нм. В [86] зазначено, що в пружній,

жорсткій матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  критичний розмір частинок  $\text{ZrO}_2$  становить 0,5 мкм, тоді як у чистому  $\text{ZrO}_2$  - тільки 0,2 мкм.

Тверді розчини на основі  $\text{ZrO}_2$  – це тверді розчини заміщення. Істотними факторами, що впливають на стабілізацію високотемпературних фаз в твердих розчинах на основі діоксиду цирконію, є іонний радіус стабілізуючого катіона і наявність кисневих вакансій. Стабільність T- $\text{ZrO}_2$  при кімнатній температурі може бути змінена або шляхом збільшення параметрів решітки, або шляхом введення кисневих вакансій в кристал. Наявність кисневих вакансій [87] або заміщення катіонів  $\text{Zr}^{4+}$  катіонами більшого розміру [88] може контролювати фазові перетворення  $\text{ZrO}_2$ . Коли в  $\text{ZrO}_2$  додають оксид металу з валентністю, меншою, ніж у цирконію, для утворення балансу заряду повинні утворюватися або міжвузольні атоми, або аніонні вакансії. При легуванні  $\text{ZrO}_2$  катіон  $\text{Zr}^{4+}$  замінюється катіоном легуючого металу, замість утворення міжвузлових атомів, оскільки енергія реакції для утворення кисневої вакансії набагато нижче, ніж міжвузлових атомів.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  є ефективним стабілізатором для  $\text{ZrO}_2$ , оскільки кисневі вакансії стабілізують метастабільний T- $\text{ZrO}_2$  [80].

Теоретичні розрахунки показують, що киснева вакансія діє як локальний стабілізуючий агент, генеруючи кристалічне поле, яке зменшує обсяг моноклінної, тетрагональної і кубічної фаз  $\text{ZrO}_2$ , викликаючи дестабілізацію моноклінної фази і приводячи до утворення кубічної або тетрагональної фаз [89].

Координаційне число атома цирконію в тетрагональній фазі дорівнює восьми, а в моноклінній фазі – сім. Атоми цирконію мають тенденцію до координаційного числа нижче восьми при кімнатній температурі, що робить тетрагональну фазу метастабільною. Введення кисневих вакансій дозволяє оточувати катіон цирконію семома кисневими аніонами замість восьми, зберігаючи при цьому структури флюориту; це ефективно стабілізує високотемпературні фази  $\text{ZrO}_2$  при кімнатній температурі [80].

При стабілізації  $ZrO_2$  оксидом церію, який є чотирьохвалентним, додаткові кисневі вакансії не виникають. Однак заміна катіона цирконію  $Zr^{4+}$  (0,0840 нм [90]) більшими за розміром катіонами  $Ce^{4+}$  (0,0970 нм [90]), призведе до збільшення параметрів ґратки, що, в свою чергу, забезпечить стабільність восьмої-координаційної групи аніона кисню при кімнатній температурі і стійкість метастабільного T- $ZrO_2$  [80].

Високий рівень характеристик міцності матеріалів на основі  $ZrO_2$  визначається ефектом трансформаційного зміцнення, суть якого полягає у фазовому переході метастабільних частинок T- $ZrO_2$  у M- $ZrO_2$ , на вершині тріщини що розпоширюється. Таким чином, енергія розповсюдження тріщини стримується енергією фазового перетворення T- $ZrO_2 \rightarrow$  M- $ZrO_2$  і міцність кераміки збільшується [54]. Механізм фазового перетворення T- $ZrO \rightarrow$  M- $ZrO_2$  викликає значний інтерес, оскільки, керуючи ним, можна оптимізувати властивості матеріалів, отриманих зі стабілізованого  $ZrO_2$ .

#### 1.4 Старіння (низькотемпературна деградація властивостей) матеріалів на основі $ZrO_2$

Основні причини використання  $ZrO_2$  в ортопедичній хірургії – підвищені механічні властивості, які є результатом дії механізму трансформаційного зміцнення, і висока хімічна стійкість до дії агресивного середовища живого організму. Як наслідок, межа міцності матеріалів на основі  $ZrO_2$  в два - чотири рази перевищує цей показник у матеріалів на основі  $Al_2O_3$ . Крім того, в'язкість руйнування матеріалів на основі  $ZrO_2$  приблизно в два рази вище, ніж у  $Al_2O_3$ . Межа міцності при вигині матеріалів на основі  $ZrO_2$  становить 900-1200 МПа, а межа міцності при стисненні - 2000 МПа [91].

Максимально високий вміст метастабільною фази T- $ZrO_2$  в композитах на основі  $ZrO_2$ , з одного боку, визначає унікальні характеристики міцності

матеріалу [54,92], а, з іншого боку, внаслідок метастабільності T-ZrO<sub>2</sub>, матеріал схильний до низькотемпературної деградації («старінню») у присутності води [93]. Старіння відбувається шляхом поступального перетворення T-ZrO<sub>2</sub>→M-ZrO<sub>2</sub> на поверхні, викликаного присутністю вологи, що призводить до поверхневої шорсткості і мікророзтріскуванню. Це неминуче впливає на знос головок ендопротезу кульшового суглоба, оскільки поява шорсткості збільшує швидкість стирання на поверхні частин протезу. В той же час взаємопов'язані ефекти мікророзтріскування і зносу генерують подальший процес розкришування композиту на основі діоксиду цирконію [65, 91].

Виробники біомплантатів з Y-TZP вважали, що проблема старіння не заслуговує уваги до 2001р., поки за дуже короткий період часу не з'явилися повідомлення про сотні руйнувань Y-TZP-головок [94]. Крім ортопедичних імплантатів також виявлено, що низькотемпературна деградація властивостей імплантатів відбувається в зубних протезах в порожнині рота завдяки коливанням температури, зміні рН, активності бактерій і постійного впливу важких жувальних навантажень. В останні десятиліття багато дослідників зосередили увагу на різних факторах, які можуть впливати на гідротермальне старіння Y-TZP, таких як розмір зерна, температура спікання [95].

Детальний аналіз процесу старіння матеріалів на основі ZrO<sub>2</sub> у вологій атмосфері або у воді проведено в [96]. Основними особливостями низькотемпературної деградації властивостей кераміки Y-TZP в результаті повільного перетворення T-ZrO<sub>2</sub>→M-ZrO<sub>2</sub> на поверхні зразка у вологому середовищі з подальшим виникненням мікротріщин і втратою міцності автори [96] називають наступне:

1. Перетворення відбувається найшвидше при температурі 200–300 °C і залежить від часу витримки.
2. Вода або водяна пара підсилюють перетворення.



3. Перетворення відбувається від поверхні до основної маси матеріалів на основі  $ZrO_2$ .

4. Більш високий вміст стабілізаторів або менший розмір зерен підвищує стійкість матеріалу до трансформації.

Кілька моделей намагаються пояснити, як присутність води може сприяти перетворенню. Дві засновані на хемосорбції води. Перша пояснює старіння утворенням зв'язків  $Zr-OH$  на поверхні, що призводить до накопичення енергії деформації і, отже, до фазового перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ . Друга приписує накопичення напружень в результаті міграції  $OH^-$  на поверхні і в кристалічній решітці. Третя модель, яка була відхилена, вважала реакцію між  $H_2O$  і  $Y_2O_3$  з утворенням  $Y(OH)_3$  фактором зменшення вмісту стабілізатору у складі твердого розчину на основі  $ZrO_2$ , що, в свою чергу, призводило до фазового перетворення  $ZrO_2$ . В цілому, в процесі низькотемпературної деградації властивостей  $ZrO_2$  була продемонстрована фундаментальна роль внутрішніх напружень [96].

Згідно [86] перетворення при старінні відбувається шляхом процесів зародкоутворення і росту. Проникнення водних радикалів призводить до стиснення решітки і, отже, формуванню розтягуючих напружень на поверхневих зернах і дестабілізації  $T-ZrO_2$ . У невеликій кількості зерен на поверхні відбувається мартенситне перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ . Початкові зародки викликають потім каскад перетворень, що йдуть від одного зерна до іншого таким чином, що перетворення одного зерна, що супроводжується об'ємним збільшенням, викликає напруження в сусідніх зернах і сприяє мікророзтріскуванню. Цей процес полегшує можливість подальшого проникнення води вглиб кристалічної решітки [86].

Експериментальні результати показують, що групи  $OH^-$  проникають в ґратку  $ZrO_2$  в процесі витримки у вологому середовищі. Припускають, що кисень заповнює кисневі вакансії, а іони водню розміщуються в прилеглих міжвузлях. В  $Y-TZP$  наявність численних кисневих вакансій, що утворюються внаслідок гетеровалентного заміщення іонів цирконію іонами ітрію, підвищує

швидкість дифузії води в більшій мірі, ніж в матеріалах іншого хімічного складу на основі  $ZrO_2$ , наприклад, Ce-TZP  $ZrO_2$  [91].

Клінічні звіти показують, що в деяких випадках кераміка Y-TZP може проявляти прогресуюче старіння навіть у звичайних умовах, що обмежує її довготривалу стабільність. Ортопедичне співтовариство виявилось, таким чином, перед проблемою створення в'язкої, міцної та стабільної кераміки, альтернативної  $Al_2O_3$  і Y-TZP [96]. Наприклад, альтернативною керамікою Y-TZP, є композит Ce-TZP/  $Al_2O_3$ , що складається з 70 об. %  $ZrO_2$  (10 мол.%  $CeO_2$ ) і 30 об. %  $Al_2O_3$ . Крім того, композит характеризується більш високими показниками при випробуваннях на граничне стискаюче навантаження, ніж композит Y-TZP. Показники його зносу співставні з показниками  $Al_2O_3$  і  $ZrO_2$  при випробуваннях на знос пар кераміка-кераміка і кераміка-поліетилен [97–98].

Наші дослідження показали перспективність створення біоінертних імплантатів, використовуючи керамічні матеріали, розроблені в системі  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  [3,99]. Визначено що, оптимальне мікроструктурне проектування біоінертних матеріалів на основі  $ZrO_2$  в системі  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  базується на трьох основних аспектах: використання нанокристалічного порошку на основі  $ZrO_2$ , стабілізованого оксидами церію та ітрію; отримання регулярної мікроструктури заготовки із цих порошоків; спікання заготовки при зниженій ( $\approx 1300$  °C) температурі, для забезпечення дрібнозернистої структури головок. Внаслідок цього одержують високощільну однорідну та дрібнозернисту структуру матеріалу (середній розмір зерен  $\approx 0,2$  мкм) [3]. При визначенні фазової стабільності отриманого матеріалу по методу прискореного старіння (витримка при 140 °C протягом 7 год в гідротермальних умовах, еквівалентна 20 рокам знаходження біоімплантанта в організмі людини) [96] встановлено, що в композиті утворилось  $< 5\%$  M- $ZrO_2$ , а міцність і шорсткість майже не змінились. Таким чином, матеріали системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  характеризуються підвищеною стійкістю до «старіння», тобто

неконтрольованого мартенситного перетворення  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$  у вологому середовищі [3].

Мартенситне фазове перетворення  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$  визначає ефект трансформаційного зміцнення композитів на основі  $\text{ZrO}_2$ . Спрямоване керування мартенситним фазовим перетворенням необхідне для мікроструктурного проектування композитів на основі  $\text{ZrO}_2$  конструкційного та медичного призначення, що характеризуються підвищеною стійкістю фазового складу до низькотемпературної деградації властивостей.

### 1.5 Гідротермальний синтез нанокристалічних порошків на основі $\text{ZrO}_2$

Формула фізико-хімічного аналізу: «Склад  $\rightarrow$  Структура  $\rightarrow$  Дисперсність  $\rightarrow$  Властивості» встановлює безпосередній зв'язок між характеристиками вихідних порошків і властивостями матеріалів. В результаті численних досліджень, проведених в різних країнах, встановлені якісно нові фізико-хімічні властивості нанодисперсних середовищ, далеких від стану термодинамічної рівноваги. Це стало основою для розробки і використання нанокристалічних порошків при створенні нових матеріалів: при постійному хімічному складі системи варіювання умов обробки порошків призводить до отримання композитів з різним фазовим складом, мікроструктурою і властивостями. Використання процесів в нерівноважних дисперсних системах визначило складність технологій отримання нових матеріалів на основі  $\text{ZrO}_2$  з наперед заданими і відтворюваними властивостями. Низька щільність, висока питома поверхня і агломерування нанокристалічних порошків обумовлюють складність застосування для їх обробки традиційних операцій формування і термічної обробки [3].

Розробка нових видів високотехнологічних композитів на основі  $\text{ZrO}_2$  передбачає створення певного типу мікроструктури об'єму і поверхні

матеріалу для максимальної протидії різним руйнівним факторам: зародженню, накопиченню і злиттю мікротріщин, їх підростанню і розвитку в магістральну тріщину і т. п. Такі мікроструктури формуються шляхом цілеспрямованої зміни хімічного і фазового складу композитів, концентрації і морфології дисперсних фаз, вибором методів синтезу вихідних порошків, умов їх термічної обробки та консолідації. Використання дисперсних систем для створення матеріалів на основі  $ZrO_2$  неминуче викликає питання, пов'язані з їхніми активністю та метастабільністю, оскільки наявність, крім рівноважних, ще й метастабільних фаз може істотно впливати на особливості мікроструктурного проектування вказаних матеріалів [3].

При створенні трансформаційно-зміцнених матеріалів на основі  $ZrO_2$  існує безпосередній зв'язок між процесами отримання вихідних порошків і властивостями матеріалів. Універсальної технології отримання нанокристалічних порошків на основі  $ZrO_2$ , яка б повністю відповідала вимогам виробництва будь-якого класу матеріалів не може бути. В цілому, необхідні нанокристалічні порошки складного хімічного складу з вузьким розподілом частинок за розмірами, високого ступеня чистоти і гомогенності, активні при спіканні [3].

Пошук оптимальних методів синтезу порошків із заданою кристалічною структурою і розміром частинок вважається одним з актуальних напрямків сучасних досліджень. Незвичайні властивості нанопорошків обумовлені як особливостями будови окремих частинок, включаючи велику частку поверхні, так і колективною їх поведінкою, властивою лише таким малим об'єктам. Аналіз науково-технічної інформації з проблеми отримання оксидних нанопорошків [100] показує, що ця проблема у світовій практиці вирішується за допомогою різноманітних методів.

При отриманні порошків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  використовують різні методи: просочення тонкодисперсного порошку  $M-ZrO_2$  розчинами нітратів ітрію і церію з подальшим розпилювальним сушінням і прожарюванням при

600 °C–700 °C для утворення твердого розчину на основі  $ZrO_2$  [53]; покриття порошку M- $ZrO_2$  суспензією, що містить необхідну кількість стабілізаторів [101]; розпилювальним сушінням [102]; золь - гель методом [103–104]; золь-гель методом Печіні [104]. В даний час найбільш популярні методи жидкофазного синтезу, такі як методи співосадження і гідротермальний синтез [105–111].

Вважають що особливо ефективним є метод хімічного осаження. Основні його переваги – низька собівартість продукції і можливість отримання порошків заданого складу в промислових масштабах. Проте, разом з перевагами, вказаний метод має і істотний недолік - порошки, що отримують, мають високий ступінь агрегації і агломерації продуктів осаження і осадів, а також широкий спектр розмірів як первинних частинок, так і агломерованих. Метод сумісного осаження, в його класичному варіанті, не дозволяє отримувати неагломеровані нанорозмірні порошки. Причина полягає у високому ступені міжчасткової взаємодії, характерній для гідрогелів, пов'язаній з явищем, що називається синерезисом [112], і призводить до стискування (гр. *synairesis* - стискування) окремих ділянок з формуванням великих стеклоагломератів в усьому об'ємі осаду.

Для отримання нанокристалічних порошків на основі  $ZrO_2$  на сьогодні використовують цілу низку методів, один з яких – гідротермальний синтез (ГТС) – поєднує в собі переваги методів золь-гель-технології та сумісного осаження [113]. Можливість управління процесами зародкоутворення і росту частинок під час гідротермального синтезу (завдяки зміні концентрації, зниження або підвищення температури гідролізу, збільшення тривалості гідролізу, введення поверхнево-активних речовин під час дегідратації, зміну рН у процесі видалення домішок тощо) забезпечує отримання за цих умов високочистих гомогенних порошків з частинками різної форми, які не потребують додаткових операцій розмелу і термічної обробки при високих температурах, які зазвичай супроводжуються забрудненням порошків і зниженням їх активності при спіканні. Порівняння властивостей “ідеальних”

порошків та порошків, одержаних гідротермальним синтезом, показало, що гідротермальні порошки близькі до “ідеальних” нанокристалічних порошків. Це дозволило розробити на основі гідротермальних порошків  $ZrO_2$  складного складу трансформаційно-зміцнені матеріали, підкладки каталізаторів, товсті плівки, датчики кисню, матеріали для SOFC, електрохімічні кисневі насоси, термобар’єрні покриття, біоінертні імплантати [114–115].

В [116] проведено порівняння властивостей порошків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , отриманих методами спільного осадження гідроксидів і гідротермальних методом. Отримано мезопористі ксерогелі на основі системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  з частинками розміром 5-8 нм і порошками (після термообробки ксерогелей  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) з розміром області когерентного розсіювання (ОКР) від 9 до 10 нм і  $S_{уд} = 96-156\text{ м}^2/\text{г}$ . Визначено, що після сумісного осадження і термічної обробки при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  утворюється T- $ZrO_2$  з розміром ОКР 65 нм. При синтезі гідротермальних методом розмір ОКР становить 84 нм, а порошки характеризуються високим ступенем тетрагонального  $c/a = 1,438-1,431$ . За допомогою різних методів фізико-хімічного аналізу встановлено, що для оксидних нанопорошків, отриманих соосажденіем і в гідротермальних умовах, характерна слабка ступінь агломерації.

Різноманіття гідротермальних методів отримання нанокристалічних порошків на основі  $ZrO_2$  обумовлено тим, що для виготовлення певного класу керамічних виробів необхідно розробляти індивідуальні алгоритми отримання вихідних порошків. Серед різноманітних варіантів ГТС нанокристалічних порошків на основі  $ZrO_2$  [117–120] останнім часом використовують гідротермальний синтез в кислому [121–123] та лужному [124–129] середовищах; ГТС комбінований з механічним змішуванням [130] або мікрохвильовим нагріванням [131–132]. Гідротермальний синтез використовують для нанесення покриттів [133–134] і виготовлення

мікросфер [135] та каталізаторів [135–138], наноматеріалів функціонального призначення [139–140].

Гідротермальний синтез нанокристалічних порошків на основі  $ZrO_2$  у лужному середовищі перспективний для одержання композитів різноманітного складу та різного призначення, у тому числі біомедичного [13,113,141–142].

### 1.6. Висновки та постановка завдань дослідження

Головна особливість створення трансформаційно – зміцнених матеріалів на основі  $ZrO_2$  полягає в тому, щоб зберегти метастабільний стан  $T-ZrO_2$ , здатного до перетворення під дією прикладеного навантаження. Досягненню вказаної мети сприяє комплексний підхід до всіх етапів створення матеріалів, починаючи від одержання вихідних нанокристалічних порошків. В основі мікроструктурного проектування матеріалів на основі  $ZrO_2$  закладено основну формулу фізико – хімічного аналізу Склад  $\rightarrow$  Властивості, в яку для випадку нанокристалічних порошків, додається два пункти : Склад  $\rightarrow$  Структура  $\rightarrow$  Дисперсність  $\rightarrow$  Властивості. Аналіз літературних даних показує, що значно розширюються можливості створення матеріалів різноманітного призначення на основі  $ZrO_2$  при використанні комплексної стабілізації твердого розчину на основі  $ZrO_2$  оксидами ітрію і церію, тобто матеріалів системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . Комбінована стабілізація  $ZrO_2$  дозволяє досягти підвищеного рівня механічних властивостей матеріалів та покращити їх низькотемпературну фазову стабільність. Але оптимальна кількість стабілізаторів, необхідна для досягнення певного рівня властивостей кераміки, не встановлена.

Склад матеріалів визначають відповідні діаграми стану. В системі  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  в інтервалі 1250–1500 °C встановлено існування вузького поля  $T-ZrO_2$ , яке витягнуто уздовж подвійної обмежуючої системи  $ZrO_2-$

$\text{CeO}_2$  (Рис. 1.5,1.6). Розчинність  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в  $\text{T-ZrO}_2$  досягає 2 мол. %, а  $\text{CeO}_2$  в  $\text{T-ZrO}_2$  досягає 18 мол.% при зазначених температурах. Це відкриває можливості створення матеріалів системи  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  з різними співвідношеннями  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{CeO}_2$  в складі тетрагонального твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$ .

Властивості матеріалів визначаються властивостями вихідних порошків, які, в свою чергу, залежать від методу їх одержання. Необхідний комплекс властивостей вихідним нанодисперсним порошкам надає метод гідротермального синтезу у лужному середовищі, використання якого обумовлено хімічними властивостями оксидів системи  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ .

В класичній схемі гідротермального синтезу підсушену суміш гідроксидів після сумісного осадження розміщують в автоклаві та заливають певною кількістю дистильованої води. Для збільшення продуктивності методу становить інтерес провести гідротермальну обробку вихідної суміші гідроксидів, використовуючи лише вологу, що залишилась в ній після попередньої обробки. Дані про подібні дослідження в літературі відсутні.

Використання дисперсних систем для створення матеріалів на основі  $\text{ZrO}_2$  піднімає цілий ряд питань, пов'язаних з їх активністю і метастабільністю, оскільки наявність в матеріалі, крім рівноважних, так само і метастабільних фаз при малих концентраціях стабілізуючих оксидів, може істотно впливати як на температуру фазового переходу  $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$ , так і на кінетику процесу. Аналіз літературних даних показав, що для  $\text{ZrO}_2$  встановлено існування метастабільних тетрагональної і кубічної фаз, стійких від кімнатної температури до 600–800 °С, але дані про структурний стан метастабільних фаз діоксиду цирконію і температур їх появи не однозначне. Визначено, що метастабільні фази  $\text{ZrO}_2$  зазвичай утворюються при переході аморфного  $\text{ZrO}_2$  в кристалічний стан. Стабільності високотемпературних фаз  $\text{ZrO}_2$  при низьких температурах сприяють аніонні вакансії, інші дефекти структури та домішки, наприклад, гідроксильні групи. Існування метастабільних фаз  $\text{ZrO}_2$  впливає з правила Оствальда і пояснюється на



основі зміни поверхневої енергії. Загальним чинником, що визначає існування метастабільних фаз  $ZrO_2$ , є концентрація пружних напружень, на яку впливають фізико-хімічна передісторія і склад зразка. Відповідно до правила ступенів Оствальда і принципу орієнтаційно-розмірних відповідностей Данкова, при переході  $ZrO_2$  з аморфного стану в кристалічний в першу чергу повинна формуватися метастабільна кубічна кристалічна структура, а потім тетрагональна і моноклінна. Причини утворення метастабільних фаз  $ZrO_2$  і фактори, що впливають на їх стійкість інтенсивно вивчаються в даний час, тому що ці знання необхідні для створення високотехнологічних матеріалів на основі  $ZrO_2$  різноманітного призначення.

Температура мартенситного фазового перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  залежить від розміру частинок. Стабілізація фази  $T-ZrO_2$  в метастабільних станах при кімнатній температурі корелює з малим середнім розміром кристалітів, великою питомою поверхнею і значним надлишком вільної енергії активних порошків. Високотемпературна метастабільна фаза повинна формуватися в процесі отримання, а її зернистість повинна залишатися менше критичного розміру при наступному охолодженні. Тому визначення мікроструктурних особливостей та змінення питомої поверхні нанокристалічних порошків також є важливим фактором при створенні матеріалів.

*Мета роботи* – Встановити вплив складу твердого розчину на основі  $ZrO_2$  на фізико-хімічні властивості нанодисперсних та нанокристалічних порошків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . Дослідити низькотемпературну фазову стабільність матеріалів з одержаних порошків.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання

- Одержати методом гідротермального синтезу у лужному середовищі нанодисперсні порошки системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  при різному співвідношенні оксидів ітрію та церію у складі твердого розчину на основі  $ZrO_2$ .

- Встановити вплив на фізико-хімічні властивості порошків (фазовий склад, питому поверхню, морфологію структурних складових та інш.) температури термічної обробки в інтервалі 400–1300 °С при однаковому часі витримки.
- Визначити низькотемпературну фазову стабільність матеріалів з синтезованих порошків методом прискореного старіння у гідротермальних умовах.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

#### 2.1 Обґрунтування вибору складів порошків для дослідження

Один з основних механізмів зміцнення матеріалів на основі  $ZrO_2$  – це трансформаційне зміцнення, засноване на фазовому переході мартенситного типу метастабільний  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  під дією прикладеної напруги. Таким чином, фазовий склад матеріалів системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  на основі  $ZrO_2$  має відповідати областям існування  $T-ZrO_2$  на відповідних діаграмах станів.

На підставі аналізу подвійних діаграм стану систем, що обмежують вказану потрійну, визначено, що в системі  $ZrO_2-Y_2O_3$  (рис. 1.2 Розділ 1) однофазне поле  $T-ZrO_2$  обмежено складами між 2–3 мол %  $Y_2O_3$ . В системі  $ZrO_2-CeO_2$  (рис. 1.3 Розділ 1) існує більш ширша область на основі  $T-ZrO_2$ , що вміщує від 9-20 мол %  $CeO_2$ .

Аналіз ізотермічних перерізів діаграми стану системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  при  $1250^\circ C$  та  $1500^\circ C$  показує, що при вмісті  $Y_2O_3$  до 2 мол %, а  $CeO_2$  до 18 мол %. також існує однофазне поле  $T-ZrO_2$ , яке витягнуто уздовж подвійної обмежуючої системи  $ZrO_2-CeO_2$  (рис. 1.5, 1.6, Розділ 1). Таким чином можна припустити, що склади порошків у вказаній області будуть знаходитись в однофазному полі  $T-ZrO_2$ , тобто відповідати необхідній умові дії трансформаційного зміцнення. Це відкриває можливості створення матеріалів системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  з різними співвідношеннями  $Y_2O_3$  і  $CeO_2$  в складі тетрагонального твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . Необхідні механічні властивості композитів на основі  $ZrO_2$  досягнуто при оптимальному вмісті стабілізаторів  $ZrO_2$ , мол. %: до 2–3  $Y_2O_3$  і до 8–12  $CeO_2$  (Розділ 2.1).

Ці висновки послужили основою для вибору складів нанокристалічних порошків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  для дослідження:

➤ 97 мол. %  $ZrO_2$  – 3 мол. %  $Y_2O_3 \rightarrow Zr(3Y)$ ;

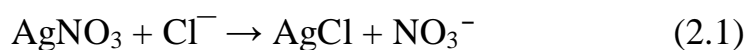
- 95 мол. %  $ZrO_2$  – 3 мол.%  $Y_2O_3$  – 2 мол.%  $CeO_2$  →  $Zr(3Y2Ce)$  ;
- 92,5 мол. %  $ZrO_2$  – 2,5 мол.%  $Y_2O_3$  – 5 мол.%  $CeO_2$  →  $Zr(2,5Y5Ce)$  ;
- 90 мол. %  $ZrO_2$  – 2 мол.%  $Y_2O_3$  – 8 мол.%  $CeO_2$  →  $Zr(2Y8Ce)$  ;
- 88 мол. %  $ZrO_2$  – 12 мол.%  $CeO_2$  →  $Zr(12Ce)$ .

## 2.2 Гідротермальний синтез у лужному середовищі нанодисперсних порошків системи $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$

Гідротермальний синтез (ГТС) нанокристалічних порошків на основі  $ZrO_2$  в лужному середовищі перспективний для одержання композитів різноманітного складу та призначення [113], у тому числі біомедичного [143].

Основна відмінність методики ГТС, застосованої для синтезу нанокристалічних порошків  $Zr(3Y)$ ;  $Zr(3Y2Ce)$ ;  $Zr(2,5Y5Ce)$ ;  $Zr(2Y8Ce)$ ;  $Zr(12Ce)$  при виконанні дослідження, полягає у тому, що в якості вихідних компонентів використано не оксинітрат цирконію ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ ), а оксихлорид цирконію ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) та нітрати ітрію ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), церію ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ). Всі реактиви кваліфікації ХЧ.

При сумісному осадженні в розчин аміачної води при постійному перемішуванні додавали суміші розчинів вихідних речовин, у необхідному співвідношенні. Використано оборотній метод осадження. Під час процесу постійно контролювали рН (яке повинно бути не нижче 8-9). Процес здійснено в магнітній мішалці з подальшим кип'ятінням суспензії протягом 2 годин. Після кип'ятіння у всіх випадках утворилися матові напівпрозорі гелевидні суміші гідроксидів, які багаторазово промили дистильованою водою. Ступінь очищення осаду гідроксидів від іонів хлору контролювали за якісною реакцією



Відсутність осаду свідчило про повне видалення іонів хлору, що необхідне для досягнення високого ступеня спікання композитів з одержаного порошку. Відфільтровану суміш гідроксидів висушено при температурі 80 °С протягом 24 год на повітрі. При проведенні гідротермального синтезу використано лише вологу (15 – 20%), яка залишилась в осадах сумісно осаджених гідроксидів вихідних компонентів після кип'ятіння, фільтрації, попередньої сушки.

Гідротермальну обробку – синтез нанокристалічних порошоків в лужному середовищі проведено в лабораторному автоклаві при температурі 225 °С, 4 год. Тиск в автоклаві (1,6 МПа) відповідав тиску насиченої пари води при цій температурі. Після гідротермального синтезу над осадом утворився маточний розчин. Об'єм осадів у порівнянні з вихідними сумішами зменшився приблизно на 25 – 30%. Отримані порошки висушили при 60 °С протягом 8 год.

Для вивчення особливостей варіювання фізико-хімічних властивостей отриманих нанодисперсних порошоків провели термічну обробку висушених порошоків при температурах 400, 550, 700, 850, 1000, 1150 та 1300 °С у лабораторній електропечі Nabertherm LTN08/17. Термін витримки 2 год.

Властивості порошоків досліджено методами рентгенофазового аналізу (ДРОН - 1,5,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінення, швидкість сканування – 1– 4 град/хв,  $2\Theta = 15\text{--}90^\circ$ ), диференційно-термічного аналізу (дериватограф Q-1500 D, швидкість нагріву в інтервалі температур 20–1000<sup>0</sup>С становила 10<sup>0</sup>С/хв), електронної мікроскопії (мікроскопи JEM-2100 F, ZEISS EVO 40 XVP), мікрорентгеноспектрального аналізу (Philips Analytical X-ray.) Розмір первинних частинок визначено за формулою Шеррера. Мікроструктурний аналіз здійснено петрографічним методом на мікроскопі МІН-8 з використанням стандартного набору імерсійних рідин (збільшення 60-620). Питома поверхня одержаних нанокристалічних порошоків визначена за методом теплової адсорбції азоту (БЕТ).

## 2.3 Методи дослідження властивостей одержаних порошків

### 2.3.1. Диференційно - термічний аналіз

Диференційно - термічний аналіз (ДТА) засновано на реєстрації різниці температур досліджуваної речовини і інертного еталонного зразку, який в умовах експерименту немає перетворень, при їх одночасному нагріванні або охолодженні. Реєстрація температури в цьому методі здійснюється за допомогою трьох термопар. Одна з них вимірює температуру зразка (або печі), дві інші включені за «диференціальною схемою» назустріч один одному (диференціальна термопара). При зміні температури в досліджуваному зразку протікають процеси зі зміною ентальпії : плавлення, перебудова кристалічної структури, випаровування, реакції дегідратації, дисоціації або розкладання, окислення або відновлення. Вказані явища супроводжуються поглинанням або виділенням тепла, завдяки чому виникає різниця температури зразка і еталона. Підвищена чутливість диференціального методу дозволяє досліджувати зразки малої ваги (до декількох мг) [144].

Дериватографічний аналіз є комбінацією двох термографічних методів: ДТА та ТГА (термогравіметричного аналізу) та заснован на одночасному вимірюванні маси і ентальпії матеріалу, що аналізується, у процесі нагрівання.

В роботі використано дериватограф Q-1500 D (Derivatograph Q – 1500 D; System F.Paulik, J. Paulik, L. Erday; Made in Hungary), швидкість нагрівання зразків становила 10 °C/хв. Одночасно з записом температурної кривої нагрівання (крива Т, температура зразка в даний момент часу) реєстрували результати зміни ентальпії (крива ДТА, теплові ефекти фізичних і хімічних перетворень в зразку), ваги (крива ТГ, зміна маси при нагріванні аналізованого зразка) та швидкість зміни ваги (крива ДТГ) [145].

### 2.3.2. Рентгенівський фазовий аналіз

Метод рентгенівського фазового аналізу (РФА) використано для визначення фазового складу одержаних порошків і матеріалів. Дослідження фазового складу проведено за методом порошку на дифрактометрі ДРОН-1,5 ( $\text{CuK}\alpha$  – випромінювання, Ni-фільтр, швидкість сканування 1-4 град/хв в інтервалі кутів  $2\theta$  від 15 до 90 град). Для ідентифікації фаз використано базу даних Powder Diffraction File TM (PDF), яка підтримується і періодично оновлюється Міжнародним центром дифракційних даних (ICDD®).

Рентгенофазовий аналіз засновано на явищі дифракції рентгенівського випромінювання, що відбувається на кристалічних ґратках досліджуваних речовин. При взаємодії з рентгенівським випромінюванням формується індивідуальна дифракційна картинка – дифрактограма, яка дає можливість діагностувати досліджуваний зразок. Кожна порошкова дифрактограма характеризується унікальним розподілом положень й інтенсивностей Бреґгівських піків, де положення піків визначається розмірами елементарної комірки, а інтенсивності піків визначаються розподілом атомів в елементарній комірці кожної фази, що присутня у зразку. У процесі рентгенофазового аналізу отримуються дані про кристалохімічні характеристики досліджуваних речовин – параметри елементарної комірки, сингонію, просторову групу, координати атомів, тощо. Найбільш важливими кристалохімічними характеристиками, що використовуються для діагностики неорганічних сполук є параметри елементарної комірки: головні міжплощинні відстані ( $d$ ), їх кристалографічні індекси та відносні величини дифракційних максимумів ( $I/I_1$ ). Нижня межа визначення окремого компонента у суміші методом РФА складає 1-5% [146].

Розмір первинних частинок порошків після гідротермального синтезу та термічної обробки розраховано за формулою Шерера, що дає середній розмір кристалітів з ширини рентгенівської лінії. У цьому сенсі, "кристал" еквівалентно "однорідна область, що породжує когерентну дифракцію

(ОКР)", це передбачає, що немає повного розриву у тривимірному просторі, але може бути деяке обмежене спотворення. В 1949 Берто показав, що розподіл розміру може бути оцінений шляхом аналізу Фур'є профілю дифракційної лінії. Розміри кристала можна розглядати як нескінченні, в порівнянні з відстанню між двома дифракційними центрами. В іншому випадку розмірний ефект розширює бреггівські піки. Напівширина,  $\omega$ , введена Шеррером, відповідає кутовому діапазону, в якому інтенсивність більше або дорівнює половині максимальної інтенсивності (зараз частіше використовується FWHM, повна ширина на половині максимуму). Розмір кристалітів визначається за формулою:

$$D_{\omega} = K_{\omega} \lambda / \omega \cos \theta \quad (2.2)$$

де  $K_{\omega}$  – константа Шерера, яка залежить від припущення про «середню форму» кристаліту і варіюється в межах від 0.98 до 1.3 в залежності від геометричної форми кристалітів. Зазвичай для розрахунків беруть  $K_{\omega}=0.9$ . Цей метод є привабливим через свою простоту. Ширину лінії  $\omega$  прийнято вимірювати у радіанах (кут вимірюється за шкалою  $2\theta$ ) на половині висоти дифракційного піку відносно фону (після внесення відповідних поправок на інструментальну та інші помилки) [147–148].

Контроль хімічного складу порошків і композитів проведено з використанням методів хімічного та мікрорентгеноспектрального аналізів (прилади Philips Analytical X-ray, рентгено-спектральна приставка INCA до скануючого електронного мікроскопу CanScan-4).

### 2.3.3. Метод теплової адсорбції - десорбції азоту (БЕТ)

Визначення питомої поверхні порошків після гідротермального синтезу та термічної обробки в інтервалі 400 – 1300 °C проведено методом теплової



адсорбції - десорбції азоту (БЕТ). Основною відмінністю теорії БЕТ, розробленої Брунауера, Емметом і Теллером (метод БЕТ) [149] є те, що вона допускає можливість формування на поверхні адсорбенту другого і наступних шарів адсорбата. Утворення першого шару, розглядається як результат взаємодії молекули адсорбата з вільним адсорбційним центром на поверхні, але при цьому приймається, що кожна адсорбована молекула є центром для подальшої адсорбції. Відповідно до теорії БЕТ адсорбцію можна розглядати як серію квазіхімічних реакцій утворення комплексів з однієї, двох і т.д. молекул адсорбата.

Визначення питомої поверхні порошків проведено на приладі сорбтометр MPP 2 (Sumperk, Slovakia). Регулятор витрат газу (Gas Flow Controller) – ЕК-21. Даний прилад призначено для визначення питомої поверхні дисперсних та пористих твердих тіл будь-якої хімічної природи, крім агресивної, шляхом вимірювання об'єму газу-адсорбату, адсорбованого досліджуванним об'єктом і порівняння результату вимірювання з величиною, отриманою в результаті калібрування приладу.

Принцип роботи приладу заснований на використанні методу теплової десорбції газу-адсорбату (азоту) з поверхні досліджуваних матеріалів в динамічних умовах. Поверхня порошків звільняється від адсорбованих на них речовин шляхом нагрівання. Потім при температурі рідкого азоту (77К) через адсорбер з розміщеним у ньому досліджуванним зразком пропускають стаціонарний потік газової азотно-гелевої суміші з заданим постійним складом. Газ адсорбується на поверхню моношаром. В результаті випробувань вимірюється обсяг газу-адсорбату, поглиненого порошком при охолодженні і десорбованого при тепловій десорбції. Знаючи кількість газу, адсорбованого на одиниці маси контрольованих матеріалів, а також розміри молекул газу, розраховують питому поверхню за рівнянням БЕТ. Рівняння БЕТ описує процес полімолекулярної адсорбції та показує, скільки моношарів адсорбувалося за даного тиску:

$$\frac{n}{n_0} = \frac{1}{1 - \frac{p}{p_0}} - \frac{1}{1 + \frac{p}{p_0}(\theta - 1)} \quad (2.4)$$

де  $n$  – абсолютна кількість адсорбованого газу, вираженого в молях;  
 $n_0$  – ємність моношару, моль.

$$\theta = \exp[(q_A - q_L)/RT], \quad (2.5)$$

де  $q_A$  – теплота адсорбції;  $q_L$  – теплота конденсації;  $q_A - q_L$  – чиста теплота адсорбції;  $R$  – універсальна газова константа;  $p$  – тиск;  $p_0$  – тиск насиченої пари.

Вважаючи, що форма первинних частинок отриманих гідротермальних порошків наближається до сферичної, за даними питомої поверхні розраховано розмір первинних частинок порошків [149]:

$$D = 6/\rho \cdot S \quad (2.6)$$

де  $\rho$  – густина порошку;  $S$  – питома поверхня.

#### 2.3.4. Електрона мікроскопія

Електронна мікроскопія – сукупність методів дослідження за допомогою електронних мікроскопів (МЕ) мікроструктур тіл (аж до атомно-молекулярного рівня), їх локального складу і локалізованих на поверхнях або в мікрооб'ємах тіл електричних і магнітних полів (мікрополів). Електронна мікроскопія включає також удосконалення і розробку нових МЕ і інших корпускулярних мікроскопів (наприклад, протонного мікроскопа) і приставок до них; розробку методик підготовки зразків, досліджуваних в МЕ; вивчення механізмів формування електронно-оптичних зображень; розробку способів аналізу одержуваної інформації.

Морфологію первинних частинок одержаних гідротермальних нанодисперсних та нанокристалічних порошків твердих розчинів на основі  $ZrO_2$  досліджено методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), роздільна здатність якої до 0,3 нм. Трансмісійна мікроскопія реалізується за допомогою трансмісійних (просвічуючих) електронних мікроскопів, в яких тонкоплівковий об'єкт просвічується пучком прискорених електронів з енергією 50-200 кеВ. Електрони, що відхилено атомами об'єкта на малі кути і пройшли крізь нього з невеликими енергетичними втратами, потрапляють в систему магнітних лінз, які формують на люмінесцентному екрані світлопольове зображення внутрішньої структури. Розсіяні електрони затримуються діафрагмами, від діаметра яких залежить контраст зображення. Дослідження проведено за допомогою мікроскопу JEM-2100 F.

Для дослідження структурних складових порошків та матеріалів використано метод растрової електронної мікроскопії- прямий метод одержання тривимірного зображення для аналізу і контролю морфології поверхні і дефектів поверхневих шарів порошків та матеріалів. Дослідження проведено за допомогою скануючого електронного мікроскопу ZEISS EVO 40 XVP.

Якщо для одержання зображення у просвічуючому електронному мікроскопі використовують електрони, що проходять через зразок, то в растровому електронному мікроскопі застосовуються електрони, що розсіюються чи випромінюються поверхнею зразка. Зразок сканується дуже вузьким пучком електронів. При цьому оцінюють кількість електронів, що розсіюються при опроміненні послідовних точок металевої поверхні. Отримане значення використовують для контролю інтенсивності другого променя, що рухається синхронно першому і формує зображення на телевізійному екрані. У такий спосіб відбувається формування єдиного, цілісного і значно збільшеного зображення. Метод растрової електронної мікроскопії забезпечує значну глибину фокусування; більш того, оскільки масштаби розсіювання електронів визначаються кутом поверхні стосовно

променя, на зображенні виникають світлі і темні ділянки, які йдуть по черзі, що створює враження тривимірності. [148,150]

Для створення провідного шару на поверхню порошків  $Zr(3Y)$ ;  $Zr(3Y_2Ce)$ ;  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ;  $Zr(2Y_8Ce)$ ;  $Zr(12Ce)$  та зразків з твердих розчинів на основі  $ZrO_2$  напилували золото або вуглець.

### 2.3.5. Мікроструктурний аналіз ( петрографія)

Мікроструктурні дослідження виконано методом петрографії – кристалооптичним методом заснованим на використанні поляризованого світла в оптичному мікроскопі [151]. Найбільше застосування у петрографії мають поляризаційні мікроскопи,. На відміну від звичайного оптичного мікроскопу, у поляризаційному мікроскопі (збільшення до  $1000\times$ ), застосовується плоскополяризоване світло. Для цього мікроскоп обладнують особливими оптичними пристроями – поляризатором та аналізатором. Поляризатор, який розташований під предметним столиком мікроскопу, перетворює звичайне світло на поляризоване. Аналізатор, який розташований над об'єктивом, дає змогу аналізувати поляризоване світло після його проходження крізь препарат. Для дослідження прозорих та напівпрозорих речовин найбільш вживаними є імерсійні препарати та прозорі петрографічні шліфи, які вивчають у прохідному світлі. Імерсійний препарат являє собою тонкий порошок досліджуваної речовини, який занурюється у краплю імерсійної рідини з відповідним показником заломлення, що наноситься на предметне скло та прикривається покривним склом. Основними перевагами імерсійного препарату є швидкість виготовлення, а також можливість визначення цілої низки кристалооптичних характеристик, які є важливими для мікроскопічної діагностики багатьох кристалів. Навіть побіжне вивчення імерсійного препарату під поляризаційним мікроскопом дозволяє оцінити однорідність досліджуваної речовини, її прозорість та кристалічність,

попередньо визначити кількість мінеральних фаз та діагностувати окремі мінерали, що дає змогу спрямувати подальші дослідження [146].

Метод темного поля в прохідному світлі застосовує поляризоване світло, що володіє властивістю анізотропії. Оскільки одержані гідротермальні нанодисперсні та нанокристалічні порошки твердих розчинів на основі  $ZrO_2$  оптично прозорі, дослідження засноване на відмінності оптичних властивостей F- $ZrO_2$  і T- $ZrO_2$  в різних напрямках, тобто їх оптичної анізотропії. Оскільки F- $ZrO_2$  має кубічну кристалічну решітку типу флюориту, він не змінює площину поляризації, тому в поляризованому світлі частинки F- $ZrO_2$  з кубічною структурою – темні, ізотропні. В частинках T- $ZrO_2$  з тетрагональною структурою подвійне променезаломлення максимально в напрямку, перпендикулярному до головної осі симетрії, і відсутнє уздовж цієї осі, тому в поляризованому світлі частинки T- $ZrO_2$  з тетрагональною структурою «світяться», є анізотропними відповідно кристалооптичним характеристикам [151].

Фазовий склад порошоків і набір кристалооптичних констант, необхідних для ідентифікації відповідних сполук визначали за допомогою мікроскопу МІН-8 (збільшення  $\times 60-620$ ) з використанням стандартного набору імерсійних рідин.

### 2.3.6. Прискорене старіння композитів на основі $ZrO_2$ у гідротермальних умовах

Дія механізму трансформаційного зміцнення композитів на основі  $ZrO_2$  заснована на мартенситному фазовому перетворенні метастабільного T- $ZrO_2$  в термодинамічно стабільний M- $ZrO_2$  у полі напруги навколо вершини тріщини, що розпоширюється. Але негативний фактор вказаного перетворення – «старіння» - низькотемпературна деградація властивостей

композитів на основі  $ZrO_2$  у вологому середовищі, що, наприклад, неприпустимо для матеріалів медичного призначення.

Для визначення фазової стабільності композитів з одержаних порошків твердих розчинів на основі  $ZrO_2$  застосовано метод прискореного старіння матеріалів у гідротермальних умовах [152–157]. Обробка матеріалів в гідротермальних умовах за температури 140 °С і тиску до 250 кПа з наступним визначенням ступеня перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  дозволяє прогнозувати стійкість матеріалу до низькотемпературної деградації властивостей (стабільності фазового складу). Випробування зразків у гідротермальних умовах (137 °С, 7 год) еквівалентно 20 рокам знаходження біоімплантату в організмі людини [158–159]. Крім цього, застосовано повторну витримку зразків у гідротермальних умовах з терміном 7 год для додаткового дослідження зміни фазового складу композитів у процесі прискореного старіння. Для експериментів по визначенню стабільності фазового складу матеріалів з термічно обробленого за різних умов нанокристалічного порошку методом холодного одновісного пресування сформовано зразки, які спечено в повітрі за температури 1350 °С, 1,5 год. Охолодження зразків проведено разом з піччю. Випробування проведено в автоклаві, який використано для одержання вихідного порошку. Після закінчення експериментів (7 та 14 год) зразки охолоджували разом з автоклавом. Стабільність фазового складу матеріалів після спікання та обробки у автоклаві визначали за результатами РФА. Критерій оцінки – відсутність або присутність у невеликій кількості (до 5%)  $M-ZrO_2$  на рентгенограмах зразків після прискореного старіння.

### РОЗДІЛ 3

## ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНИХ ПОРОШКІВ СИСТЕМИ $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПРИ 400 – 1300 °С

Дослідження властивостей гідротермальних порошків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  є необхідною передумовою мікроструктурного проектування високотехнологічних матеріалів на основі  $ZrO_2$  системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , стійких до процесу низькотемпературної деградації властивостей у вологому середовищі. В основі мікроструктурного проектування лежить чотирьохчленна формула фізико-хімічного аналізу склад  $\rightarrow$  структура  $\rightarrow$  дисперсність  $\rightarrow$  властивості, яка встановлює зв'язок між всіма етапами виробництва матеріалів [160]. Використання дисперсних систем для створення матеріалів на основі  $ZrO_2$  неминуче піднімає питання, пов'язані з їхньою активністю та метастабільністю, оскільки наявність, крім рівноважних, ще і метастабільних фаз може істотно впливати на особливості мікроструктурного проектування композитів системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  [161].

#### 3.1. Фізико-хімічні властивості вихідних сумішей для синтезу нанодисперсних порошків

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3.1) показали, що склад порошків після гідротермального синтезу у лужному середовищі  $Zr(3Y)$  (рис.3.1,а),  $Zr(3Y2Ce)$  (рис.3.1,б),  $Zr(2,5Y5Ce)$  (рис.3.1,в),  $Zr(2Y8Ce)$  (рис.3.1,г),  $Zr(12Ce)$  (рис.3.1,д) практично відповідає розрахованому, а домішки ( $CaO$ ,  $HfO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ) — в сумі становлять не більше 1 мас. %.

Calculated as : Oxides Spectral impurity data : CAL.209ncal  
 X-ray path = Vacuum Film type = 2 2x6mk  
 Case number = 0 Known Area, %Rest, Diluent/Sample and Mass/Area  
 Eff. Diam. = 24.00 mm Eff. Area = 452.2 mm<sup>2</sup>  
 Known Conc = 0 %  
 Rest = 0 %  
 Dil/Sample = 0  
 Viewed Mass = 18000.00 mg  
 Sample Height = 5 mm

< means that the concentration is < 100 ppm  
<2e means wt% < 2 StdErr. The + in Z+El means involved in Sum=100%

Z	<2e wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr
SumBe...F	0	0	29 CuO	<		51 Sb2O3	<	
11 Na2O	<		30 ZnO	<		52 TeO2	<	
12 MgO	<		31+Ga2O3	<		53 I	<	
13 Al2O3	<		32 GeO2	<		55 Cs2O	<	
14 SiO2	<		33 As2O3	<		56 BaO	<	
15 P2O5	<		34+SeO2	<		SumLa...Lu	0.13	0.09
16 S	<		35 Br	<		72+HfO2	2.17	0.07
16 SO3	<		37 Rb2O	<		73+Ta2O5	<	
17 Cl	<		38 SrO	<		74 WO3	<	
18 Ar	<		39+Y2O3	4.25	0.10	75 Re	<	
19 K2O	<		40+ZrO2	92.7	0.1	76 OsO4	<	
20+CaO	0.77	0.04	41 Nb2O5	<		77+IrO2	<	
21 Sc2O3	<		42+MoO3	<		78 PtO2	<	
22 TiO2	<		44 RuO2	<		79 Au	<	
23 V2O5	<		45 Rh	<		80 Hg	<	
24 Cr2O3	<		46 PdO	<		81+Tl2O3	<	
25 MnO	<		47 Ag2O	<		82 PbO	<	
26 Fe2O3	<		48 CdO	<		83+Bi2O3	<	
27 Co3O4	<		49 In2O3	<		90+ThO2	<	
28 NiO	<		50 SnO2	<		92 U3O8	<	
==== Light Elements =====			==== Noble Elements =====			==== Lanthanides =====		
4 BeO			44 RuO2	<		57+La2O3	0.020	0.005
5 B2O3			45 Rh	<		58+CeO2	0.059	0.018
6 CO2			46 PdO	<		59 Pr6O11	<	
7 N			47 Ag2O	<		60+Nd2O3	0.026	0.004
8 O			75 Re	<		62 Sm2O3	<	
9 F			76 OsO4	<		63 Eu2O3	<	
			77+IrO2	<		64 Gd2O3	<	
			78 PtO2	<		65 Tb4O7	<	
			79 Au	<		66 Dy2O3	<	
						67 Ho2O3	<	
						68+Er2O3	<	
						69 Tm2O3	<	
						70 Yb2O3	<	
						71 Lu2O3	<	

Known Conc = 0 REST = 0 D/S = 0  
 Sum Conc's before normalisation to 100% : 90.1 %



Calculated as : Oxides      Spectral impurity data : CAL.209ncal  
 X-ray path      = Vacuum      Film type      = 2 2x6mk  
 Case number     = 0      Known Area, %Rest, Diluent/Sample and Mass/Area  
 Eff.Diam.      = 24.00 mm      Eff.Area      = 452.2 mm2  
 KnownConc      = 0      %  
 Rest            = 0      %  
 Dil/Sample      = 0  
 Viewed Mass    = 18000.00 mg  
 Sample Height   = 5 mm

< means that the concentration is < 100 ppm  
 <2e means wt% < 2 StdErr. The + in Z+El means involved in Sum=100%

Z	<2e wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr
SumBe..F	0	0	29 CuO	<		51 Sb2O3	<	
11 Na2O	<		30 ZnO	<		52 TeO2	<	
12 MgO	<		31+Ga2O3	<		53 I	<	
13 Al2O3	<		32 GeO2	<		55 Cs2O	<	
14 SiO2	<		33 As2O3	<		56 BaO	<	
15 P2O5	<		34+SeO2	<		SumLa..Lu	2.0	0.1
16 S	<		35 Br	<		72+HfO2	2.00	0.07
16 SO3	<		37 Rb2O	<		73+Ta2O5	<	
17 Cl	<		38 SrO	<		74 WO3	<	
18 Ar	<		39+Y2O3	4.04	0.09	75 Re	<	
19 K2O	<		40+ZrO2	91.7	0.1	76 OsO4	<	
20+CaO	0.33	0.02	41 Nb2O5	<		77+IrO2	<	
21 Sc2O3	<		42+MoO3	<		78+PtO2	<	
22 TiO2	<		44 RuO2	<		79 Au	<	
23 V2O5	<		45 Rh	<		80 Hg	<	
24 Cr2O3	<		46 PdO	<		81 Tl2O3	<	
25 MnO	<		47 Ag2O	<		82 PbO	<	
26 Fe2O3	<		48 CdO	<		83+Bi2O3	<	
27 Co3O4	<		49 In2O3	<		90+ThO2	<	
28 NiO	<		50 SnO2	<		92+U3O8	<	

==== Light Elements =====	==== Noble Elements =====	==== Lanthanides =====
4 BeO	44 RuO2	<
5 B2O3	45 Rh	<
6 CO2	46 PdO	<
7 N	47 Ag2O	<
8 O	75 Re	<
9 F	76 OsO4	<
	77+IrO2	<
	78+PtO2	<
	79 Au	<
		57+La2O3
		0.043
		0.006
		58+CeO2
		1.84
		0.06
		59+Pr6O11
		0.030
		0.009
		60+Nd2O3
		0.051
		0.005
		62 Sm2O3
		<
		63 Eu2O3
		<
		64+Gd2O3
		<
		65 Tb4O7
		<
		66 Dy2O3
		<
		67 Ho2O3
		<
		68+Er2O3
		<
		69 Tm2O3
		<
		70 Yb2O3
		<
		71 Lu2O3
		<

KnownConc= 0      REST= 0      D/S= 0  
 Sum Conc's before normalisation to 100% : 90.8 %

Calculated as : Oxides                      Spectral impurity data : CAL.209ncal  
 X-ray path     = Vacuum                      Film type             = 2 2x6mk  
 Case number    = 0                      Known Area, %Rest, Diluent/Sample and Mass/Area  
 Eff. Diam.     = 24.00 mm                      Eff. Area             = 452.2 mm<sup>2</sup>  
 Known Conc     = 0                      %  
 Rest            = 0                      %  
 Dil/Sample     = 0  
 Viewed Mass    = 18000.00 mg  
 Sample Height = 5 mm

< means that the concentration is < 100 ppm  
<2e means wt% < 2 StdErr. The + in Z+El means involved in Sum=100%

Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr
SumBe..F	0	0	29 CuO	<		51 Sb2O3	<	
11 Na2O	<		30 ZnO	<		52 TeO2	<	
12 MgO	<		31+Ga2O3	<		53 I	<	
13 Al2O3	<		32 GeO2	<		55 Cs2O	<	
14 SiO2	<		33 As2O3	<		56 BaO	<	
15 P2O5	<		34 SeO2	<		SumLa..Lu	5.4	0.2
16 S	<		35 Br	<		72+HfO2	2.00	0.07
16 SO3	<		37 Rb2O	<		73 Ta2O5	<	
17 Cl	<		38 SrO	<		74 WO3	<	
18 Ar	<		39+Y2O3	3.27	0.09	75 Re	<	
19 K2O	<		40+ZrO2	88.4	0.2	76 OsO4	<	
20+CaO	1.00	0.04	41 Nb2O5	<		77+IrO2	<	
21 Sc2O3	<		42 MoO3	<		78 PtO2	<	
22 TiO2	<		44 RuO2	<		79 Au	<	
23 V2O5	<		45 Rh	<		80 Hg	<	
24 Cr2O3	<		46 PdO	<		81 Tl2O3	<	
25 MnO	<		47 Ag2O	<		82 PbO	<	
26 Fe2O3	<		48 CdO	<		83+Bi2O3	<	
27 Co3O4	<		49 In2O3	<		90+ThO2	<	
28 NiO	<		50 SnO2	<		92 U3O8	<	
==== Light Elements =====			==== Noble Elements =====			==== Lanthanides =====		
4 BeO			44 RuO2	<		57+La2O3	0.088	0.007
5 B2O3			45 Rh	<		58+CeO2	5.2	0.1
6 CO2			46 PdO	<		59 Pr6O11	<2e	0.012
7 N			47 Ag2O	<		60+Nd2O3	0.114	0.009
8 O			75 Re	<		62 Sm2O3	<	
9 F			76 OsO4	<		63 Eu2O3	<	
			77+IrO2	<		64+Gd2O3	<	
			78 PtO2	<		65 Tb4O7	<	
			79 Au	<		66 Dy2O3	<	
						67 Ho2O3	<2e	0.009
						68+Er2O3	<	
						69 Tm2O3	<	
						70 Yb2O3	<	
						71 Lu2O3	<	

Known Conc = 0                      REST = 0                      D/S = 0  
 Sum Conc's before normalisation to 100% : 92.4 %

Calculated as : Oxides Spectral impurity data : CAL.209ncal  
 X-ray path = Vacuum Film type = 2 2x6mk  
 Case number = 0 Known Area, %Rest, Diluent/Sample and Mass/Area  
 Eff.Diam. = 24.00 mm Eff.Area = 452.2 mm2  
 KnownConc = 0 %  
 Rest = 0 %  
 Dil/Sample = 0  
 Viewed Mass = 18000.00 mg  
 Sample Height = 5 mm

< means that the concentration is < 100 ppm  
 <2e means wt% < 2 StdErr. The + in Z+El means involved in Sum=100%

Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr
SumBe..F	0	0	29 CuO	<		51 Sb2O3	<	
11 Na2O	<		30 ZnO	<		52 TeO2	<	
12 MgO	<		31 Ga2O3	<		53 I	<	
13 Al2O3	<		32 GeO2	<		55 Cs2O	<	
14 SiO2	<		33 As2O3	<		56 BaO	<	
15 P2O5	<		34 SeO2	<		SumLa..Lu	8.9	0.3
16 S	<		35 Br	<		72+HfO2	1.93	0.06
16 SO3	<		37 Rb2O	<		73+Ta2O5	<	
17 Cl	<		38 SrO	<		74 WO3	<	
18 Ar	<		39+Y2O3	2.56	0.07	75 Re	<	
19 K2O	<		40+ZrO2	86.7	0.2	76 OsO4	<	
20 CaO	<		41 Nb2O5	<		77+IrO2	<	
21 Sc2O3	<		42+MoO3	<		78 PtO2	<	
22 TiO2	<		44 RuO2	<		79 Au	<	
23 V2O5	<		45 Rh	<		80 Hg	<	
24 Cr2O3	<		46 PdO	<		81 Tl2O3	<	
25 MnO	<		47 Ag2O	<		82 PbO	<	
26 Fe2O3	<		48 COO	<		83+Bi2O3	<	
27 Co3O4	<		49 In2O3	<		90+ThO2	<	
28 NiO	<		50 SnO2	<		92+U3O8	<	

==== Light Elements =====	==== Noble Elements =====	==== Lanthanides =====		
4 BeO	44 RuO2	57+La2O3	0.13	0.01
5 B2O3	45 Rh	58+CeO2	8.4	0.1
6 CO2	46 PdO	59+Pr6O11	0.069	0.013
7 N	47 Ag2O	60+Nd2O3	0.17	0.01
8 O	75 Re	62 Sm2O3	<	
9 F	76 OsO4	63+Eu2O3	<	
	77+IrO2	64+Gd2O3	<	
	78 PtO2	65 Tb4O7	<	
	79 Au	66 Dy2O3	<2e	0.010
		67+Ho2O3	0.033	0.010
		68 Er2O3	<	
		69 Tm2O3	<	
		70 Yb2O3	<	
		71 Lu2O3	<	

KnownConc= 0 REST= 0 D/S= 0  
 Sum Conc's before normalisation to 100% : 91.3 %

Calculated as : Oxides                      Spectral impurity data : CAL.209ncal  
 X-ray path     = Vacuum                      Film type             = 2 2x6mk  
 Case number    = 0                      Known Area, %Rest, Diluent/Sample and Mass/Area  
 Eff.Diam.      = 24.00 mm                      Eff.Area             = 452.2 mm2  
 KnownConc     = 0                      %  
 Rest            = 0                      %  
 Dil/Sample     = 0  
 Viewed Mass   = 18000.00 mg  
 Sample Height = 5 mm

< means that the concentration is < 100 ppm  
 <2e means wt% < 2 StdErr. The + in Z+El means involved in Sum=100%

Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr	Z	wt%	StdErr
SumBe..P	0	0	29 CuO	<		51 Sb2O3	<	
11 Na2O	<		30 ZnO	<		52 TeO2	<	
12 MgO	<		31 Ga2O3	<		53 I	<	
13 Al2O3	<		32 GeO2	<		55 Cs2O	<	
14 SiO2	<		33 As2O3	<		56 BaO	<	
15 P2O5	<		34 SeO2	<		SumLa..Lu	13.7	0.4
16 S	<		35 Br	<		72+HfO2	1.95	0.06
16 SO3	<		37 Rb2O	<		73 Ta2O5	<	
17 Cl	<		38 SrO	<		74 WO3	<	
18 Ar	<		39+Y2O3	0.076	0.006	75 Re	<	
19 K2O	<		40+ZrO2	83.9	0.2	76 OsO4	<	
20+CaO	0.43	0.02	41 Nb2O5	<		77+IrO2	<	
21 Sc2O3	<		42+MoO3	<		78 PtO2	<	
22 TiO2	<		44 RuO2	<		79 Au	<	
23 V2O5	<		45 Rh	<		80 Hg	<	
24 Cr2O3	<		46 PdO	<		81 Tl2O3	<	
25 MnO	<		47 Ag2O	<		82 PbO	<	
26 Fe2O3	<		48 CdO	<		83+Bi2O3	<	
27 Co3O4	<		49 In2O3	<		90+ThO2	<	
28 NiO	<		50 SnO2	<		92+U3O8	<	
==== Light Elements =====			==== Noble Elements =====			==== Lanthanides =====		
4 BeO	<		44 RuO2	<		57+La2O3	0.19	0.01
5 B2O3	<		45 Rh	<		58+CeO2	13.1	0.2
6 CO2	<		46 PdO	<		59+Pr6O11	0.097	0.015
7 N	<		47 Ag2O	<		60+Nd2O3	0.26	0.02
8 O	<		75 Re	<		62 Sm2O3	<	
9 F	<		76 OsO4	<		63+Eu2O3	<	
			77+IrO2	<		64+Gd2O3	<	
			78 PtO2	<		65 Tb4O7	<	
			79 Au	<		66 Dy2O3	<	
						67 Ho2O3	<2e	0.011
						68+Er2O3	<	
						69 Tm2O3	<	
						70 Yb2O3	<	
						71 Lu2O3	<	

KnownConc= 0                      REST= 0                      D/S= 0  
 Sum Conc's before normalisation to 100% : 85.2 %

δ

Рисунок 3.1. – Хімічний склад (мас. %) синтезованих нанодисперсних порошків після гідротермального синтезу в лужному середовищі. (а – Zr(3Y); б – Zr(3Y2Ce); в – Zr(2,5Y5Ce); г – Zr(2Y8Ce); д – Zr(12Ce))

### 3.1.1. Особливості термічних перетворень у вихідних сумішах

Дериватограми сумішей для синтезу нанокристалічних порошків складу  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  представлено на рис. 3.2 – рис. 3.6.

На кривій ДТА дериватограми суміші для синтезу нанокристалічного порошку складу  $Zr(3Y)$  (рис. 3.2) спостерігається достатньо широкий ендотермічний ефект в інтервалі до  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , з мінімумом при  $105\text{ }^\circ\text{C}$ .

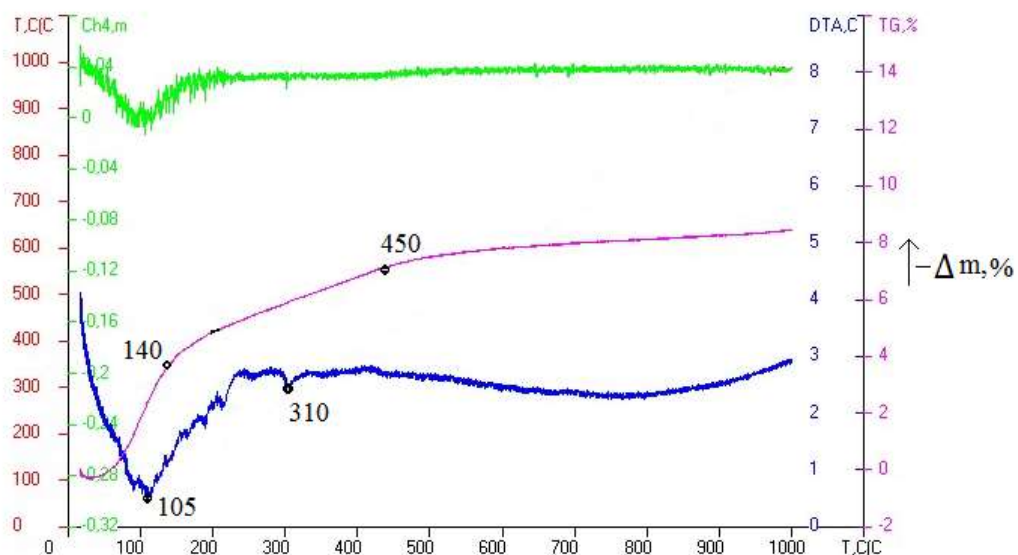


Рисунок 3.2 – Дериватограма нанодисперсного порошку  $Zr(3Y)$  після гідротермального синтезу

Вказаний ендотермічний ефект, який супроводжується мінімумом на кривій ДТГ, пов'язаний з виділенням адсорбованої вологи у одержаному нанодисперсному порошку. При цьому вага зразку зменшується  $\approx$  на 5%. На кривій ДТА складу  $Zr(3Y)$  при температурі  $310\text{ }^\circ\text{C}$  зафіксовано незначний гострий ендотермічний ефект (рис. 3.2), якому не відповідає суттєве

коливання кривій ДТГ. Вказаний ефект супроводжуються незначною втратою ваги з постійною швидкістю. Можна допустити що у зразку  $Zr(3Y)$  вказаний ефект пов'язаний з поліморфним перетворенням твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . Втрата ваги ( $\approx 8,5\%$ ) в зразку завершується при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , та пов'язана з виділенням адсорбованої вологи.

Видно, що на кривій ДТА дериваторами суміші для синтезу нанокристалічного порошку складу  $Zr(3Y_2Ce)$  (рис. 3.3) сформувалися два ефекти: ендотермічний при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  та екзотермічний при  $320\text{ }^\circ\text{C}$ . Ендотермічний ефект пов'язаний з виділенням адсорбованої вологи, супроводжується інтенсивним мінімумом на кривій ДТГ та зменшенням ваги зразку на  $4\%$ . Екзотермічний ефект на кривій ДТА при  $320\text{ }^\circ\text{C}$  пов'язаний з кристалізацією аморфної фази, що залишилась після гідротермального синтезу в лужному середовищі. Вказаний екзотермічний ефект не супроводжується значною втратою ваги зразком. Сумарна втрата ваги зразку становить  $\approx 8\%$ .

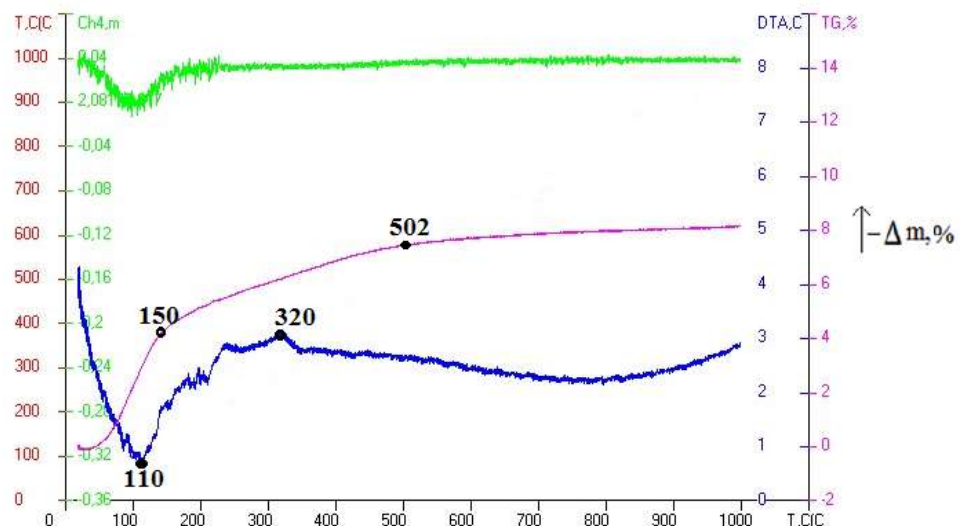


Рисунок 3.3 – Дериватограма нанодисперсного порошку  $Zr(3Y_2Ce)$  після гідротермального синтезу.

Характер дериваторами суміші для синтезу порошку складу  $Zr(2,5Y5Ce)$  (рис. 3.4) після гідротермального синтезу відрізняється від наведених на рис. 3.2 – рис. 3.3. Видно, що на кривій ДТА у цьому випадку присутні незначний ендотермічний ефект при  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , та пологий екзотермічний ефект з певним максимумом при  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Основна втрата ваги зразку пов'язана з видаленням адсорбовано зв'язаної води з максимальною швидкістю при  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що супроводжується відповідним мінімумом на кривій ДТГ. Слід зазначити, що при цьому процесі вага зразку  $Zr(2,5Y5Ce)$  зменшується на 8%. Екзотермічний ефект на кривій ДТА зразку  $Zr(2,5Y5Ce)$ , ймовірно, пов'язаний з кристалізацією залишкової аморфної фази порошку твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . Поведінка кривої ДТА вище  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$   $Zr(2,5Y5Ce)$  обумовлена фазовими перетвореннями  $ZrO_2$ .

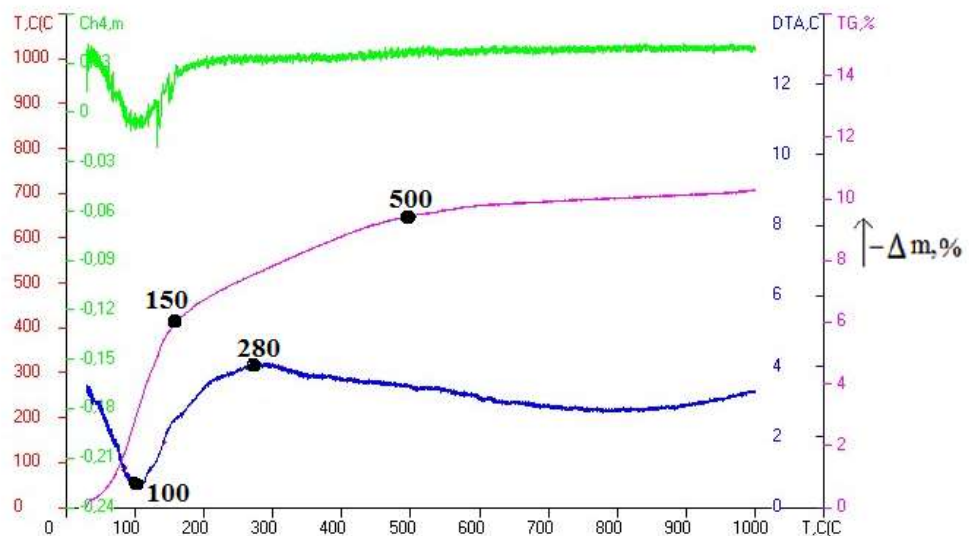


Рисунок 3.4 – Дериватограма нанодисперсного порошку  $Zr(2,5Y5Ce)$  після гідротермального синтезу

Дериватограму нанодисперсного порошку  $Zr(2Y8Ce)$  представлено на рис. 3.5. Видно, що на кривій ДТА формується ендотермічний ефект до  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ , з мінімумом при  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вказаний ендотермічний ефект і в цьому

випадку пов'язаний з виділенням адсорбованої вологи. Ендотермічному ефекту відповідає мінімум на кривій ДТГ та зменшення ваги зразку приблизно на 9%. Незначний ендотермічний ефект на кривій ДТА зафіксовано при температурі 220 °С. Вказаний ефект супроводжується незначною втратою води, що дозволяє допустити що він також зв'язаний з виділенням залишкової вологи.

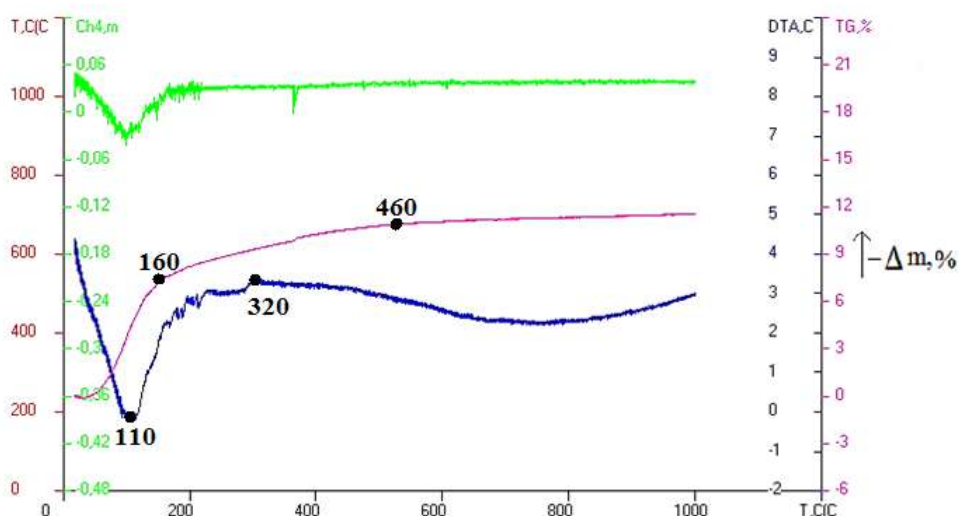


Рисунок 3.5 – Дериватограма нанодисперсного порошку  $Zr(2Y8Ce)$  після гідротермального синтезу

На кривій ДТА  $Zr(2Y8Ce)$  зафіксовано широкий екзотермічний ефект з максимумом при температурі 320 °С. Вказаний ефект також супроводжується незначною втратою ваги з постійною швидкістю вказаного зразку. Можна допустити що у зразку  $Zr(2Y8Ce)$  вказаний ефект зв'язаний з кристалізацією аморфної фази, що залишилась після гідротермального синтезу в лужному середовищі. Втрата ваги у зразку завершується при 460 °С. Втрата вологи зразку  $Zr(2Y8Ce) \approx 11,5$  %. Таким чином втрата ваги у дослідженому зразку також пов'язана з виділенням адсорбованої вологи.



Дериватограма нанодисперсного порошку складу  $Zr(12Ce)$  після гідротермального синтезу представлено на рис. 3.6. Видно, що на кривій ДТА сформувалися два ефекти: ендотермічний, з мінімумом при  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , та екзотермічний, з максимумом при  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ендотермічний ефект, пов'язаний з виділенням адсорбованої вологи, супроводжується інтенсивним мінімумом на кривій ДТГ та зменшенням ваги зразку на 8%. Характер поведінки кривих ДТА та ДТГ свідчить про інтенсивний процес втрати вологи зразку. Екзотермічний ефект на кривій ДТА при  $340\text{ }^{\circ}\text{C}$  пов'язаний з кристалізацією аморфної фази  $ZrO_2$ , що залишилась після гідротермального синтезу в лужному середовищі. Вказаний екзотермічний ефект не супроводжується значною втратою ваги зразком. Сумарна втрата ваги зразком становить  $\approx 11\%$ .

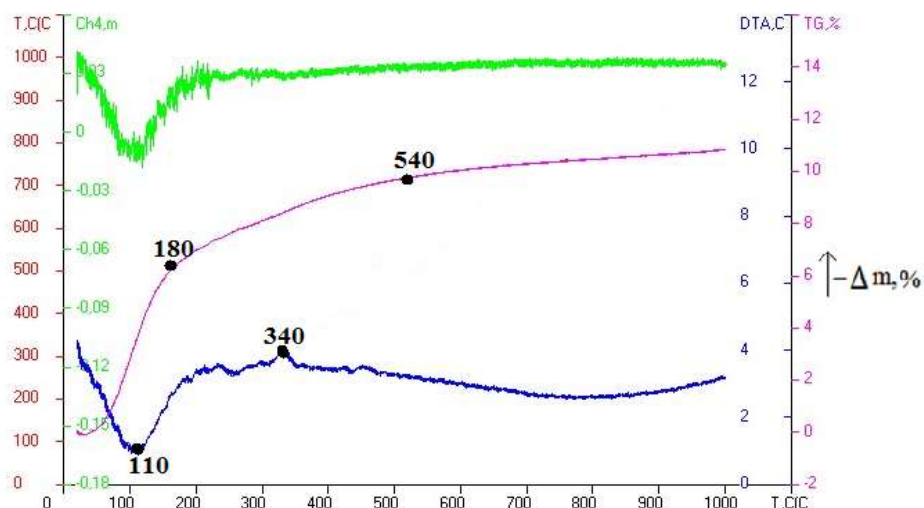


Рисунок 3.6 – Дериватограма нанодисперсного порошку  $Zr(12Ce)$  після гідротермального синтезу

Аналіз одержаних результатів показує, що на кривих ТГ всіх складів можна виділити кілька ділянок зміни втрати ваги в одержаних нанодисперсних сумішах (рис. 3.5 – рис. 3.6): для синтезу  $Zr(3Y)$  – до  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $140 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $Zr(3Y2Ce)$  – до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $150 - 502\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $Zr(2,5Y5Ce)$  – до  $150$

°C та 150 – 500 °C; Zr(2Y8Ce) – до 160 °C та 160 – 460 °C; Zr(12Ce) – до 180 °C та 180 – 540 °C.

Для аналізу одержаних результатів зведемо криві ДТА на один рисунок (рис. 3.7). Видно, що на всіх кривих ДТА сформувались інтенсивні ендотермічні ефекти з мінімумами при 100 – 110 °C, які пов'язано з видаленням адсорбованої вологи з одержаних порошків.

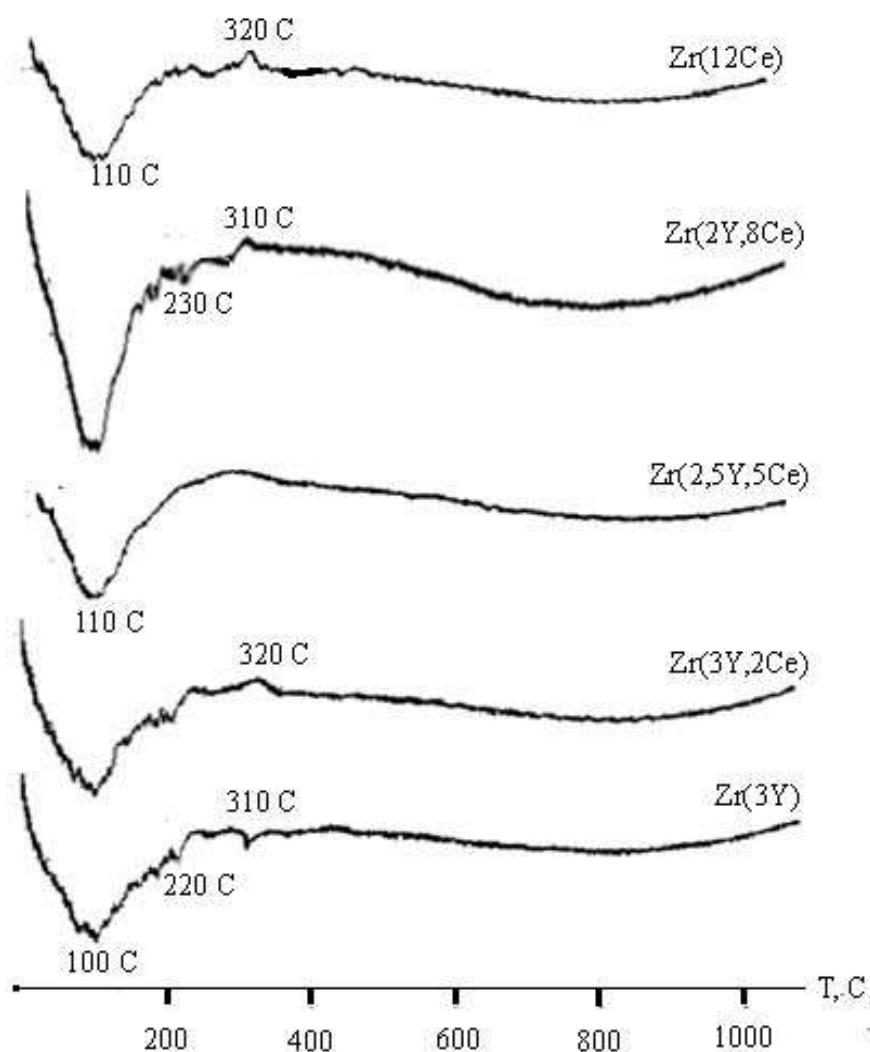


Рисунок 3.7 – Залежності ДТА нанодисперсних порошків системи  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$  після гідротермального синтезу.

Найбільш інтенсивний ефект сформувався на залежності ДТА порошку Zr(2Y8Ce). Слід зазначити, що вказані процеси супроводжуються втратою

ваги у порошках  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  на 5 – 6 %, а у порошку  $Zr(2Y_8Ce)$  – на 9%. Незначні ендотермічні ефекти на кривих ДТА всіх складів, що також пов'язано з виділенням залишкової вологи, зафіксовано при 220–230 °С. Вказані ефекти суттєвими втратами ваги не супроводжуються.

На кривих ДТА порошків  $Zr(12Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$  при 310 – 320 °С зафіксовані гострі екзотермічні ефекти. А у порошку  $Zr(2,5Y_5Ce)$  – пологий екзотермічний ефект у інтервалі вказаних температур. Можна допустити, що вказані екзотермічні ефекти пов'язано з кристалізацією аморфної фази, що залишилась після ГТС у лужному середовищі. За результатами диференційно – термічного аналізу встановлено, що загальна втрата ваги зразками становить:  $Zr(3Y)$ –9%,  $Zr(3Y_2Ce)$ –9%,  $Zr(2,5Y_5Ce)$  – 10%,  $Zr(2Y_8Ce)$ –12%,  $Zr(12Ce)$ –11%. Зниження ваги при нагріві до 500 °С обумовлено втратою структурної (координаційно-зв'язаної) вологи, що залишилась у порошках після ГТС. Аналіз одержаних результатів дозволяє дійти висновку, що характер виділення адсорбованої вологи у одержаних порошках корелює з їх хімічним складом. При існуванні у твердому розчині на основі  $ZrO_2$  оксиду церію вказаний процес інтенсифікується.

### 3.1.2. Фазовий склад вихідних нанодисперсних сумішей

Рентгенограми порошків після гідротермального синтезу у лужному середовищі представлено на рис. 3.8, а фазовий склад приведено у Таблиці 3.1. Видно (рис. 3.8), що у порошках утворилися термодинамічно нерівноважні системи, до складу яких входить метастабільний кубічний твердий розчин на основі  $ZrO_2$  (F- $ZrO_2$ ). Слід зазначити, що при збільшенні вмісту  $CeO_2$  у твердому розчині на основі  $ZrO_2$  параметри кристалічної ґратки F- $ZrO_2$  збільшуються (Таблиця 3.1).

Формування метастабільного F- $ZrO_2$  при кристалізації порошків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  в гідротермальних

умовах є закономірним процесом, тому що метастабільні форми  $ZrO_2$  утворюються при переході оксиду з аморфного в кристалічний стан. При тиску насиченої пари води формування нанокристалічних порошків твердих розчинів на  $ZrO_2$  відбувається як за механізмом «топотактичної кристалізації» аморфного гелю, так і за механізмом розчинення - кристалізація «Топотактична кристалізація» F- $ZrO_2$  на зародках в аморфному  $ZrO_2$  відповідає правилу Оствальда, згідно

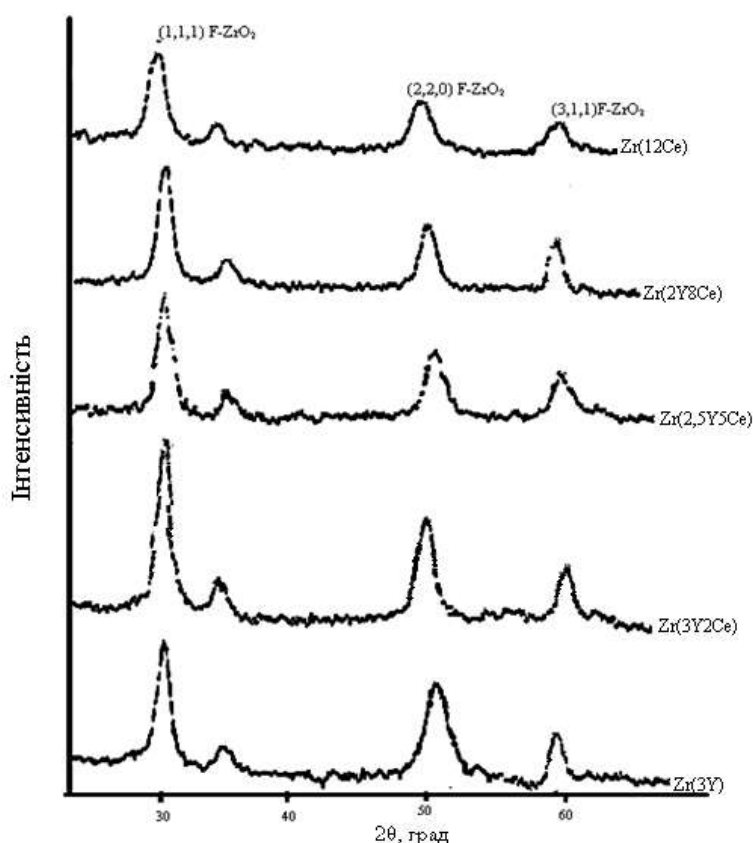


Рисунок 3.8 – Рентгенограми вихідних нанодисперсних порошків системи  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$  після гідротермального синтезу

Таблиця 3.1. Фізико –хімічні властивості вихідних порошків

№ п/п	Порошок	Питома поверхня, $m^2/g$	Фазовий склад/розмір частинок, нм	Параметри кристалічної ґратки	
				$a_f, \text{Å}$	$V_f, \text{Å}^3$
1	Zr(3Y)	99	F- $ZrO_2$ /6	5,126	134,71
2	Zr(3Y2Ce)	81	F- $ZrO_2$ /7	5,143	136,08
3	Zr(2,5Y5Ce)	110	F- $ZrO_2$ /8	5,157	137,14
4	Zr(2Y8Ce)	93	F- $ZrO_2$ /9	5,159	137,32

5	Zr(12Ce)	106	F-ZrO <sub>2</sub> /7	5,161	137,50
---	----------	-----	-----------------------	-------	--------

з яким утворення сполуки, що існує в декількох поліморфних модифікаціях, протікає ступенчато таким чином, що спочатку утворюється нестійка форма з більшою енергією Гіббса, яка потім при відповідних умовах перетворюється на стабільну форму з мінімальною енергією Гіббса. Подібна послідовність пояснюється чисто кінетичними факторами, а саме тим, що ймовірність виникнення тієї чи іншої фази визначається не енергією Гіббса, а енергетичним бар'єром, котрий необхідно подолати для утворення зародків нової фази, що, в свою чергу, буде залежати від глибини перебудови структури при поліморфному переході. Коли речовина існує більш, ніж в одній модифікації, найменш стійка модифікація формується в першу чергу і в кінцевому підсумку переходить в більш стійку. Суміш спільно осаджених гідроксидів є термодинамічно нерівноважною системою. Тому, відповідно до правила Оствальда, ця система перейде безпосередньо в метастабільний F-ZrO<sub>2</sub>. При обробці в гідротермальних умовах утворюється гідросокомплекс цирконію  $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{8+} (OH)_8^-$ , структура якого близька до структури кубічного. Тому утворення метастабільного F-ZrO<sub>2</sub> відповідає орієнтаційному принципу Данкова: фазове перетворення на поверхні твердого тіла протікає в напрямку створення нової кристалічної ґратки, що знаходиться в орієнтаційній і розмірній відповідності до кристалічної ґратки вихідної поверхні. Таким чином, F-ZrO<sub>2</sub> утворюється при кристалізації нанокристалічних порошків Zr(3Y), Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce), Zr(12Ce) з найбільшою швидкістю, оскільки його структура в найменшій мірі відрізняється від структури вихідної суміші спільно осаджених оксидів [161].

Питома поверхня порошків (Таблиця 3.1) знаходиться в інтервалі 81-110 м<sup>2</sup>/г. Прямої кореляції між значенням питомої поверхні порошків Zr(3Y), Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce), Zr(12Ce) та вмістом CeO<sub>2</sub> в твердому розчині на основі ZrO<sub>2</sub> не встановлено.

### 3.1.3 Морфологія вихідних нанодисперсних сумішей

За результатами мікроструктурних досліджень, виконаних методом петрографії з використанням оптичного мікроскопа, встановлено, що у порошках сформувалися ділянки з різними кристалооптичними характеристиками: кристалічні, що містять частинки з “високим рельєфом” (F-ZrO<sub>2</sub>), та прозорі. Зокрема, поява такого “високого рельєфу” зумовлена великою різницею між показниками заломлення ZrO<sub>2</sub> та рідини, яка містить препарат для дослідження. Всі порошки ізотропні, молочна поляризація агломератів відсутня – що й підтверджує утворення у порошках Zr(3Y), Zr(3Y<sub>2</sub>Ce), Zr(2,5Y<sub>5</sub>Ce), Zr(2Y<sub>8</sub>Ce) та Zr(12Ce) метастабільного F-ZrO<sub>2</sub>.

Водночас, співвідношення кристалічних та аморфних ділянок у порошках змінюється. Так, у порошку Zr(3Y) зафіксовано лише одиночні ізотропні прозорі ділянки, що містять аморфну фазу, а в порошку Zr(3Y<sub>2</sub>Ce) кількість ізотропних прозорих ділянок збільшилася до ~ 10%, причому слід зазначити, що на межах цих ділянок відбувається кристалізація F-ZrO<sub>2</sub>. Порошок Zr(2,5Y<sub>5</sub>Ce) містить ~25% прозорих ізотропних агломератів, на межах яких утворилися шари кристалічних частинок F-ZrO<sub>2</sub>. Порошок Zr(2Y<sub>8</sub>Ce) вже містить прозорі ділянки, на межах яких утворилися шаруваті облямівки кристалічної фази зі згаданим “високим рельєфом” (F-ZrO<sub>2</sub>). Кристалооптичні характеристики порошку Zr(12Ce) подібні до притаманних порошоків Zr(2Y<sub>8</sub>Ce). Разом з тим, мікроструктурний аналіз показав, що при збільшенні вмісту оксиду церію у твердому розчині на основі ZrO<sub>2</sub> вміст ізотропної фази, яка містить шарувату облямівку кристалічної фази з тим самим “високим рельєфом” (F-ZrO<sub>2</sub>), у досліджених порошках зменшується. Крім того, проведені дослідження підтвердили висновок, зроблений за результатами диференційно-термічного аналізу, про те, що екзотермічні ефекти на кривих ДТА порошоків Zr(3Y), Zr(3Y<sub>2</sub>Ce), Zr(2,5Y<sub>5</sub>Ce), Zr(2Y<sub>8</sub>Ce) і

Zr(12Ce) (рис. 3.7) пов'язані з кристалізацією аморфної фази, що залишилася в порошках після гідротермального синтезу в лужному середовищі [161].

Дослідження морфології одержаних порошків методом електронної мікроскопії показало, що в них сформувалася трирівнева структура “первинні частинки–агрегати–агломерати”. Морфологію первинних частинок представлено на рис. 3.9, а. Наведена тут мікрофотографія є типовою для всіх досліджених порошків. Видно, що сформувалися первинні частинки округлої форми розміром  $\sim 5$  нм. Вказані результати підтверджують розрахунки розмірів первинних частинок порошків, представлених у Таблиці. Чітко видно прямиий розділ ґраток (рис. 3, а). Це підтверджує, що кристалізація твердих розчинів на основі  $ZrO_2$  у нанодисперсних порошках Zr(3Y), Zr(3Y<sub>2</sub>Ce), Zr(2,5Y<sub>5</sub>Ce), Zr(2Y<sub>8</sub>Ce) та Zr(12Ce) проходить під час процесу гідротермального синтезу. Морфологію ж агрегатів первинних частинок представлено на рис. 3, б–е. Видно, що утворюються неміцні агрегати первинних частинок.

Морфологію агломератів порошків представлено на рис. 3.10. Видно, що у порошках утворилися “м'які” агломерати округлої форми розміром від 0,2–0,5 до 5 мкм, які легко руйнувалися при проведенні мікроструктурних досліджень методом петрографії. При збільшенні ж вмісту  $CeO_2$  у твердому розчині на основі  $ZrO_2$  певною мірою зменшувався й розмір агломератів: середній розмір агломератів порошку Zr(12Ce) у два рази менший, ніж порошку Zr(3Y) (рис. 3.10).

Таким чином, проведені дослідження показали, що в гідротермальних умовах у порошках Zr(3Y), Zr(3Y<sub>2</sub>Ce), Zr(2,5Y<sub>5</sub>Ce), Zr(2Y<sub>8</sub>Ce) та Zr(12Ce) кристалізується метастабільний кубічний твердий розчин на основі  $ZrO_2$ -F- $ZrO_2$ , параметри кристалічної ґратки якого збільшуються при підвищенні вмісту  $CeO_2$  у твердому розчині на основі  $ZrO_2$ . Крім того, при збільшенні вмісту  $CeO_2$  у порошках зменшується вміст залишкової аморфної фази, яка кристалізується при подальшій термічній обробці порошків.

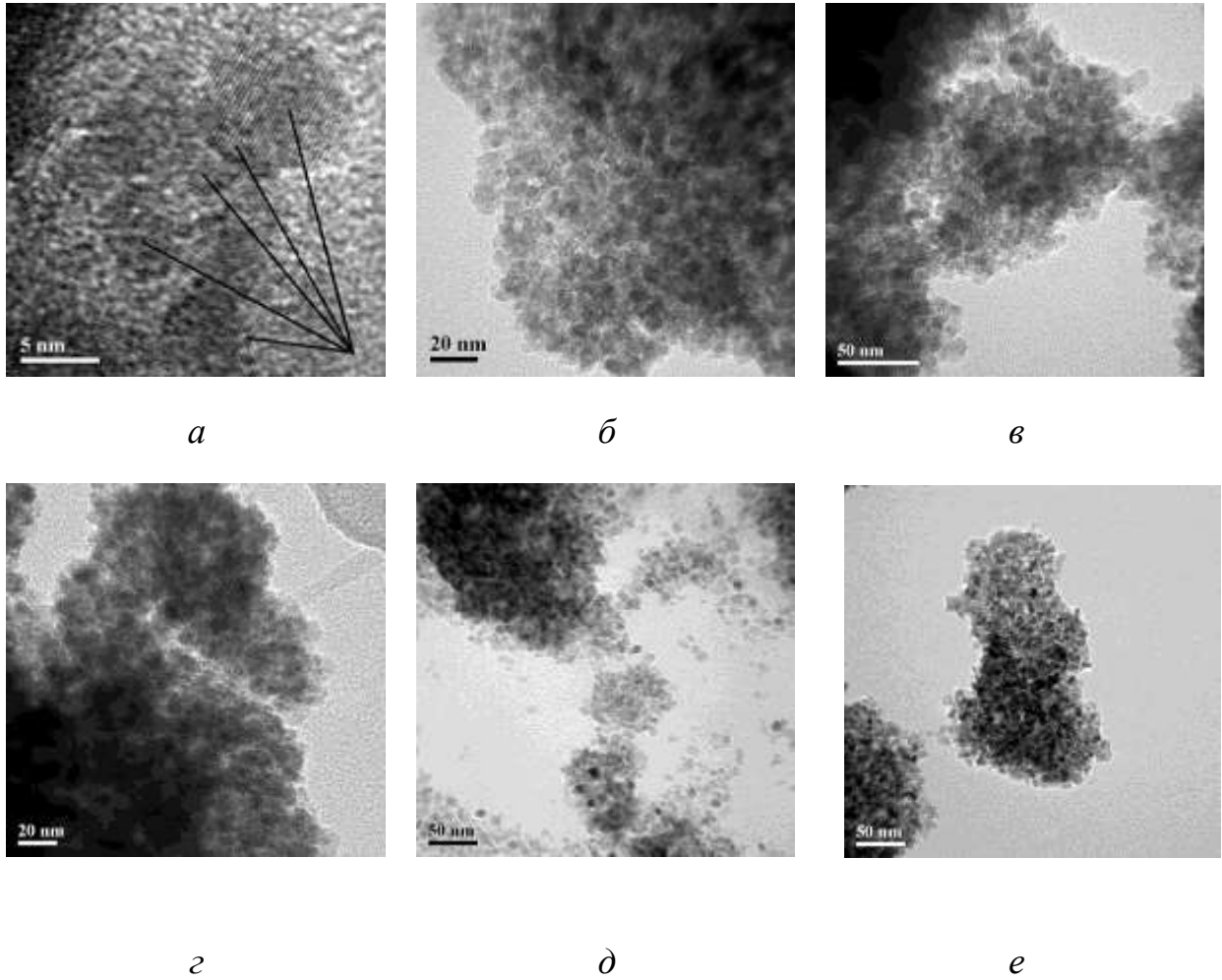


Рисунок 3.9. – Морфологія первинних частинок (*a*) та агрегатів (*б–е*) порошків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  після гідротермального синтезу: *б* –  $Zr(3Y)$ ; *в* –  $Zr(3Y2Ce)$ ; *г* –  $Zr(2,5Y5Ce)$ ; *д* –  $Zr(2Y8Ce)$ ; *е* –  $Zr(12Ce)$



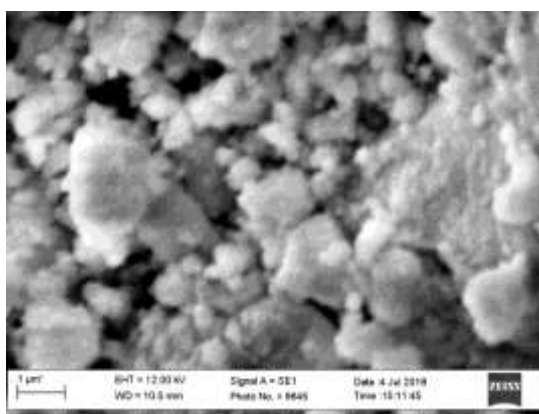
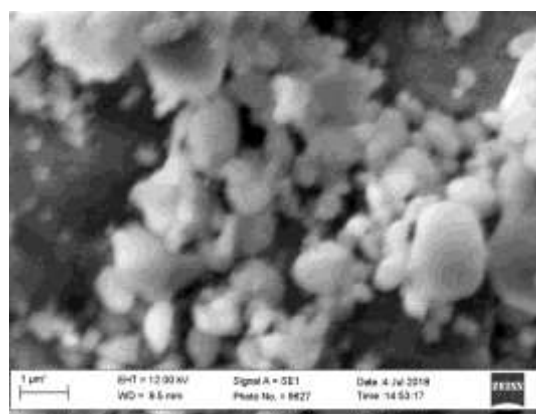
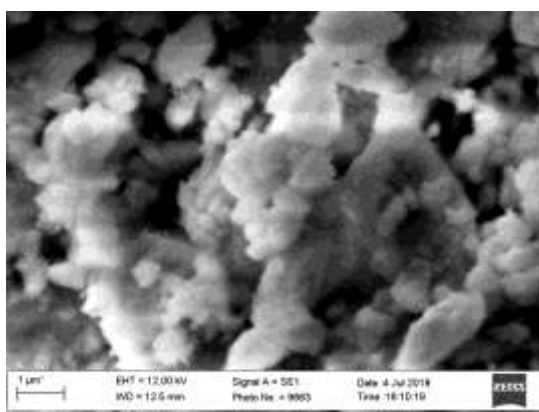
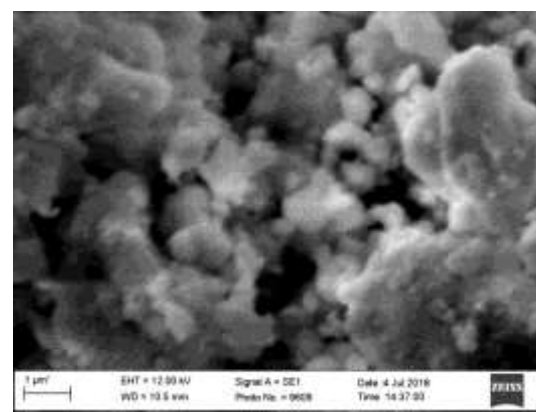
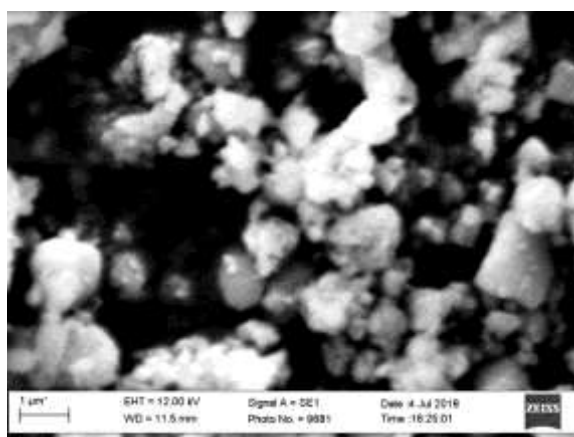
*a**б**в**г**д*

Рисунок 3.10. – Морфологія агломератів порошків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  після гідротермального синтезу : *a*– $Zr(3Y)$ , *б*– $Zr(3Y_2Ce)$ , *в*– $Zr(2,5Y_5Ce)$ , *г*– $Zr(2Y_8Ce)$ , *д*– $Zr(12Ce)$

Також встановлено, що безпосередньої кореляції між значеннями питомої поверхні одержаних нанокристалічних порошоків та вмістом  $\text{CeO}_2$  у твердому розчині на основі  $\text{ZrO}_2$  не встановлено.

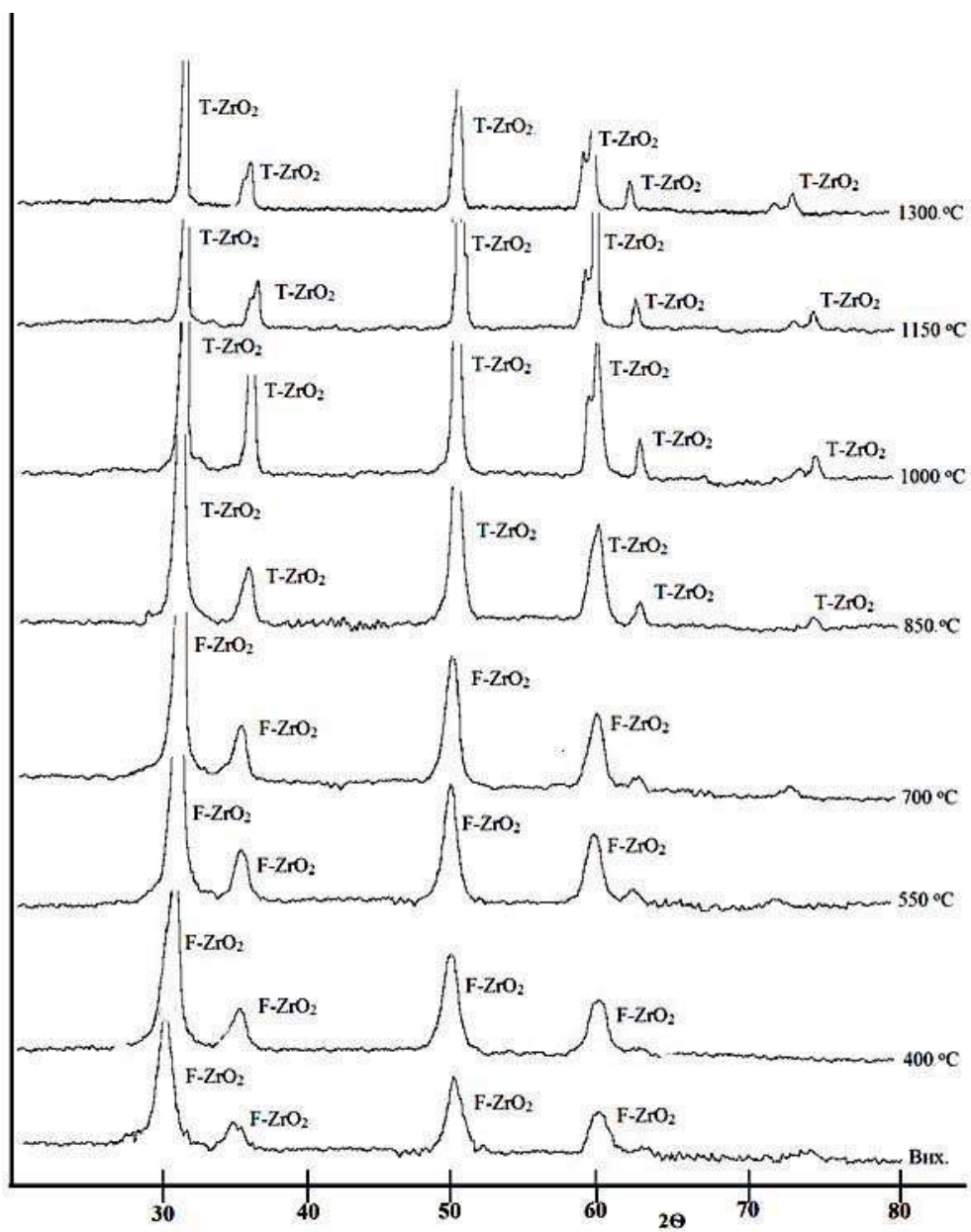
Утворення метастабільного F- $\text{ZrO}_2$  зумовлює нерівноважний стан одержаних порошоків та їх підвищену активність у процесі створення композитів системи  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ .

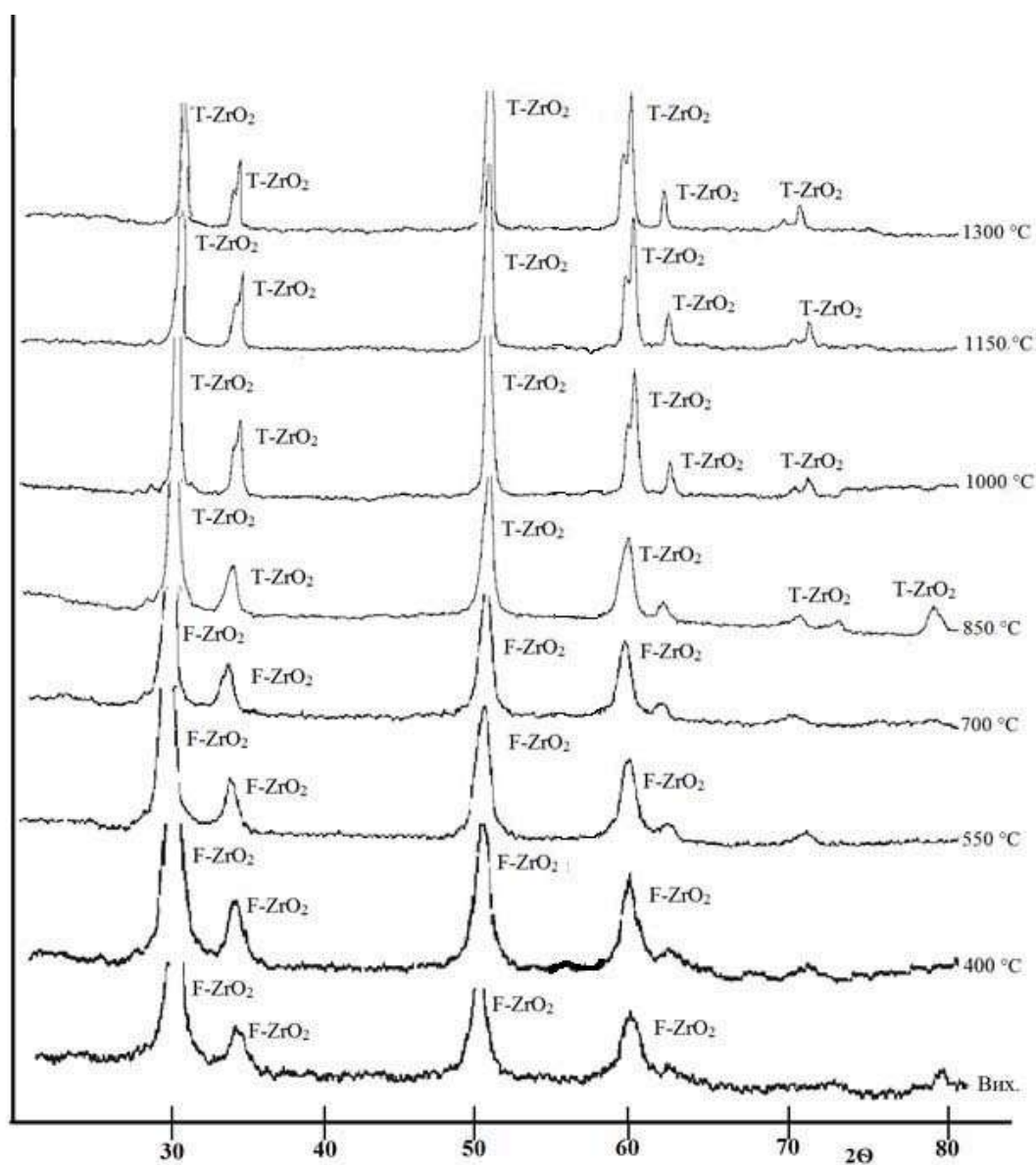
### 3.2. Фазові переходи твердих розчинів на основі $\text{ZrO}_2$ в процесі термічної обробки

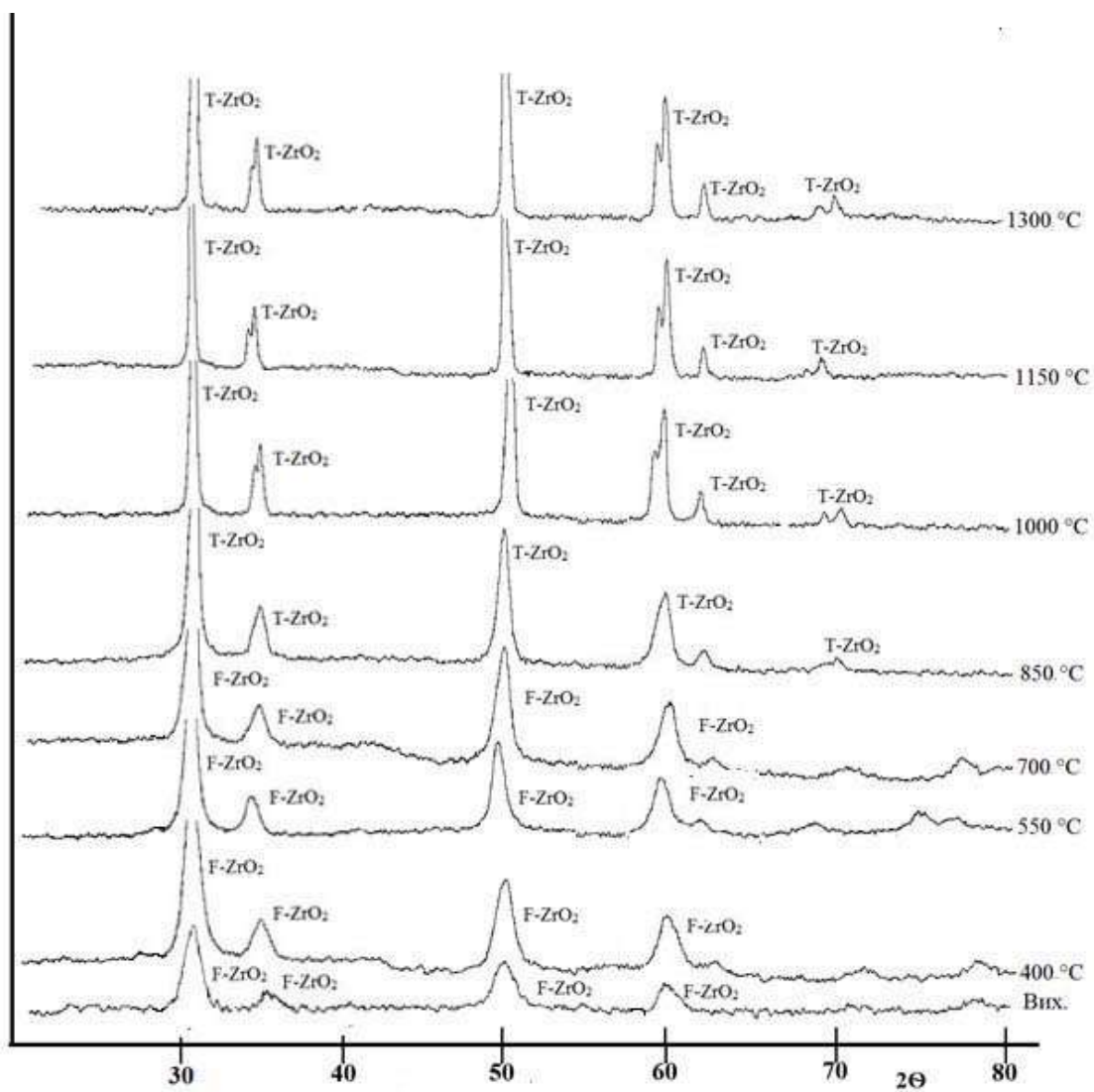
Результати РФА нанокристалічних порошоків  $\text{Zr(3Y)}$ ,  $\text{Zr(3Y}_2\text{Ce)}$ ,  $\text{Zr(2,5Y}_5\text{Ce)}$ ,  $\text{Zr(2Y}_8\text{Ce)}$ ,  $\text{Zr(12Ce)}$  представлено на рис. 3.11 та наведено в Таблиця 3.2.

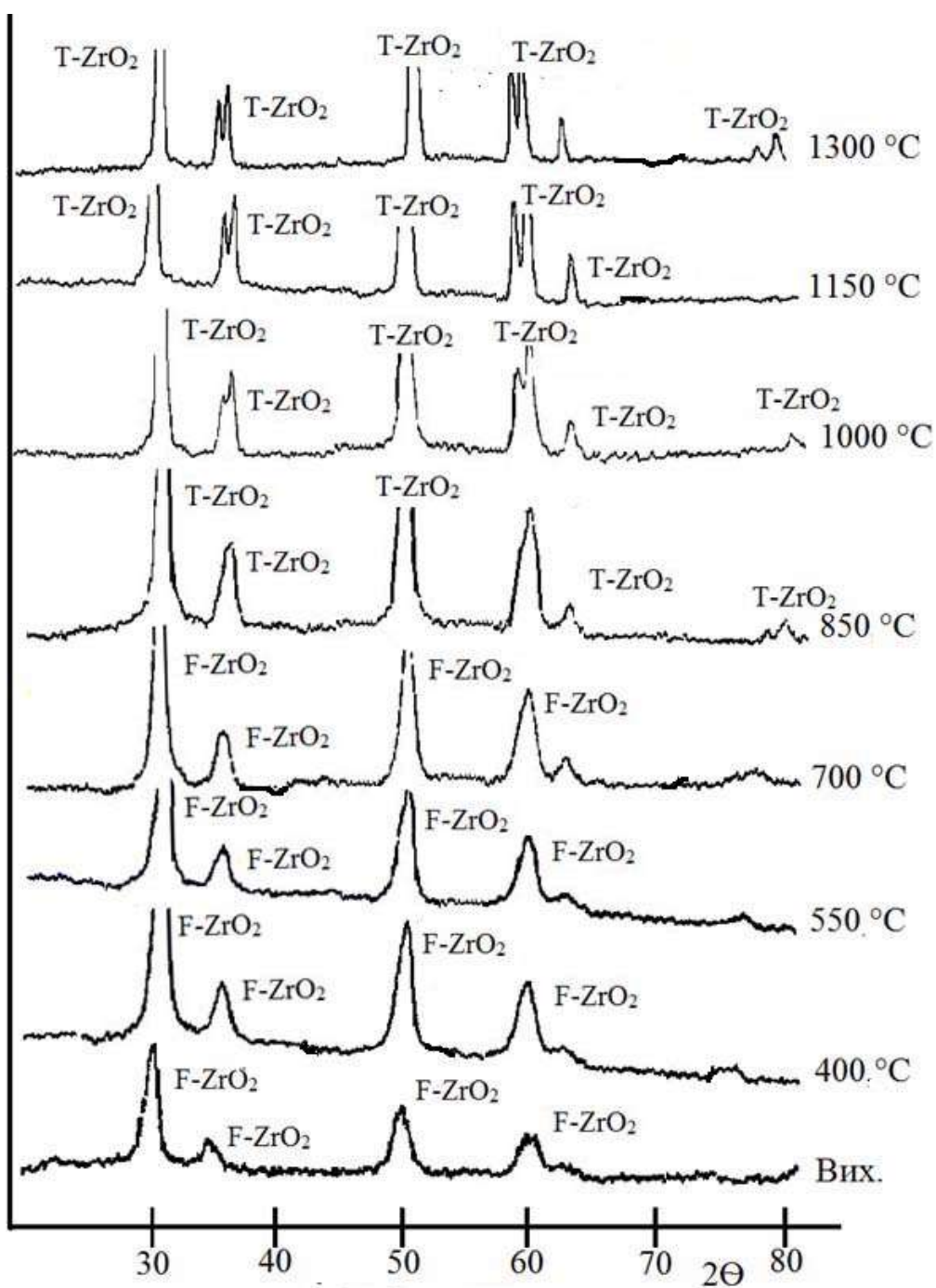
Таблиця 3.2 Фазовий склад гідротермальних нанокристалічних порошоків в процесі термічної обробки за даними РФА

Склад	Температура термічної обробки, °C							
	Вихідні	400	550	700	850	1000	1150	1300
$\text{Zr(3Y)}$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$ , сліди T- $\text{ZrO}_2$	T- $\text{ZrO}_2$	T - $\text{ZrO}_2$	T - $\text{ZrO}_2$	T- $\text{ZrO}_2$
$\text{Zr(3Y}_2\text{Ce)}$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$ , сліди T- $\text{ZrO}_2$	T- $\text{ZrO}_2$	T - $\text{ZrO}_2$	T - $\text{ZrO}_2$	T- $\text{ZrO}_2$
$\text{Zr(2,5Y}_5\text{Ce)}$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$	F - $\text{ZrO}_2$ , сліди T- $\text{ZrO}_2$	T- $\text{ZrO}_2$	T - $\text{ZrO}_2$	T- $\text{ZrO}_2$	T- $\text{ZrO}_2$
$\text{Zr(2Y}_8\text{Ce)}$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$	F - $\text{ZrO}_2$ , сліди T- $\text{ZrO}_2$	T- $\text{ZrO}_2$	T - $\text{ZrO}_2$	T- $\text{ZrO}_2$	T- $\text{ZrO}_2$
$\text{Zr(12Ce)}$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$	F- $\text{ZrO}_2$ , сліди T- $\text{ZrO}_2$	F - $\text{ZrO}_2$ , сліди T- $\text{ZrO}_2$	T - $\text{ZrO}_2$	T - $\text{ZrO}_2$	T- $\text{ZrO}_2$

 $\alpha$ -Zr(3Y)

 $\delta$ -Zr(3Y<sub>2</sub>Ce)

 $6\text{-Zr}(2.5\text{Y}5\text{Ce})$

 $z\text{-Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$

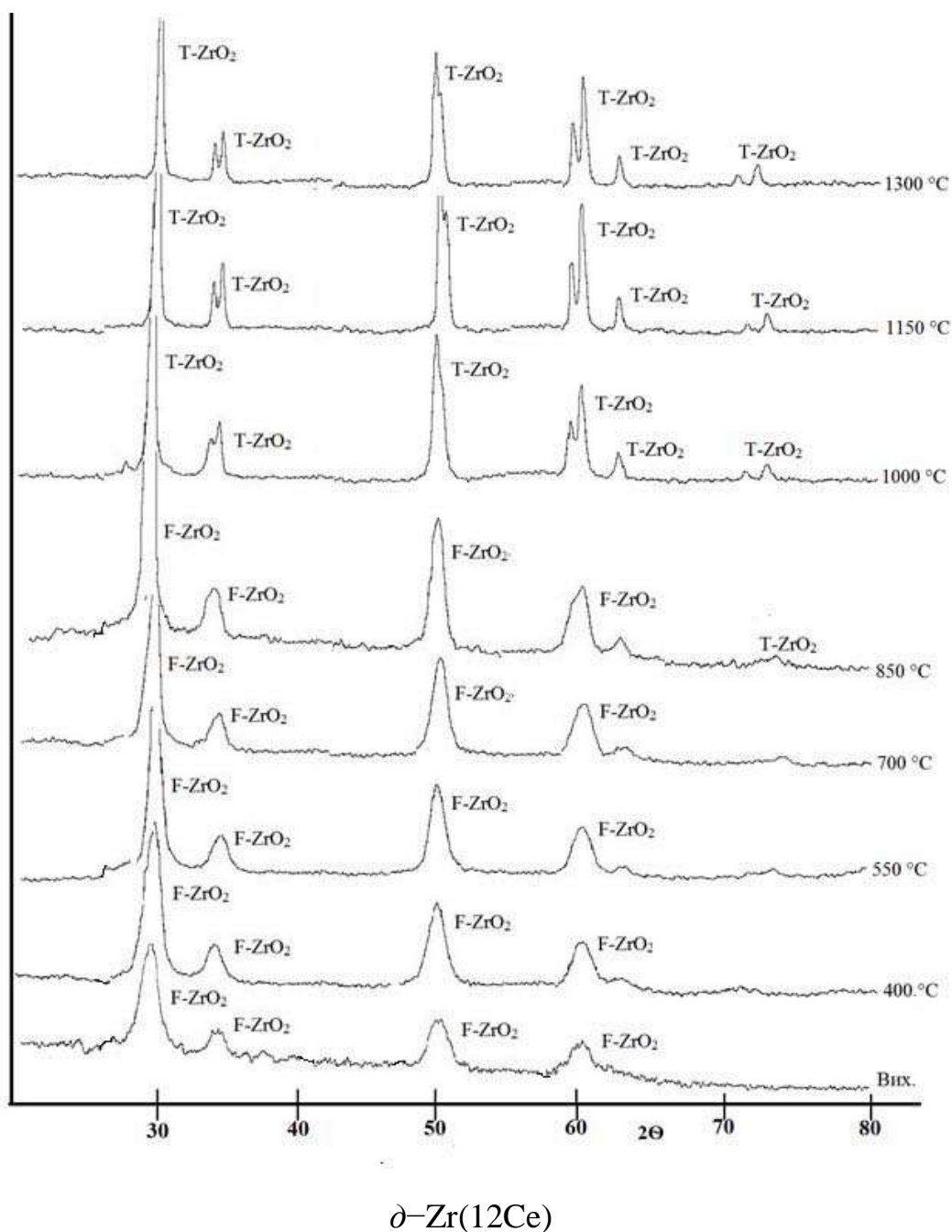


Рисунок 3.11. – Дифрактограми нанокристалічних порошків після гідротермального синтезу та термічної обробки при 400 – 1300 °С

За даними, представленими на рис. 3.11 та в Таблиця 3.2, видно, що в процесі термічної обробки до 550 °С в нанокристалічних порошках Zr(3Y) (рис.3.11,а), Zr(3Y2Ce) (рис.3.11,б), Zr(2,5Y5Ce) (рис.3.11,в), Zr(2Y8Ce)

(рис.3.11,г) зберігається метастабільний F-ZrO<sub>2</sub>. Фазове перетворення метастабільного F-ZrO<sub>2</sub>→T-ZrO<sub>2</sub> розпочинається при 700 °С та завершується при 850 °С. На відміну від цього, в нанокристалічному порошку Zr(12Ce) (рис.3.11.д) після 700 °С та 850 °С зафіксовані лише сліди T-ZrO<sub>2</sub>, а фазове перетворення F-ZrO<sub>2</sub>→T-ZrO<sub>2</sub> завершується при 1000 °С, тобто, за даними РФА, температура фазового перетворення метастабільного F-ZrO<sub>2</sub>→T-ZrO<sub>2</sub> у вказаному порошку підвищується на 100 °С.

Мікроструктурні дослідження, виконані методом петрографії з використанням оптичного мікроскопу, показали, що після 400 °С в порошках Zr(3Y), Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce) зберігається ізотропна фаза, яка містить шарувату облямівку кристалічної фази з “високим рельєфом” (F-ZrO<sub>2</sub>) та з'являється дрібнозерниста суміш оптично ізотропної і анізотропної фаз, розмір частинок яких знаходиться за межами роздільної здатності оптичного мікроскопу. В порошку Zr(12Ce) переважає дрібнозерниста фаза з високим рель'єфом зерен (F-ZrO<sub>2</sub>) та залишилась оптично ізотропна фаза. Агломерати характеризуються молочною поляризацією, що вказує на присутність в них оптично анізотропної фази, розмір зерен якої залишається за межами роздільної здатності оптичного мікроскопу. Кристалооптичні характеристики всіх порошків дозволяють дійти висновку, що при 400 °С в порошках починається фазовий перехід метастабільного F-ZrO<sub>2</sub>→T-ZrO<sub>2</sub>, але кількість фази T-ZrO<sub>2</sub>, що утворюється, не дозволяє підтвердити її присутність за допомогою РФА.

Подальше петрографічне дослідження порошку ZrO<sub>2</sub>-12CeO<sub>2</sub> показало, що після термічної обробки при 550 °С залишилось приблизно 5 % прозорих агломератів. На окремих агломератах видно, що кристалізація проходить від границь до їх центру, при цьому по границям утворюються шари дрібнозернистої фази з високим рельєфом. Крім того утворились дрібнозернисті агломерати округлої та витягнутої форм. Агломерати характеризуються молочною поляризацією, тобто триває процес кристалізації F-ZrO<sub>2</sub> та фазове перетворення F-ZrO<sub>2</sub> → T-ZrO<sub>2</sub>.



Після 700 °С кількість прозорих агломератів зменшується до 1-3 %. Дрібнозернисті агломерати утворюють певні ланцюжки. Зберігається молочна поляризація дрібнозернистих агломератів, продовжується процес кристалізації та фазового перетворення  $ZrO_2$ .

Молочна поляризація агломератів зберігається і після термічної обробки при 850 °С, з'являється 3-5% дрібнозернистих анізотропних агломератів з низьким двузломленням. Утворюються два типи агломератів округлої та витягнутої форм. Зберігається тенденція до утворення агломератами ланцюжкоподібних утворень. Тобто триває фазове перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  та збільшується кількість  $T-ZrO_2$ .

Після термічної обробки при 1000 °С, залишилась молочна поляризація агломератів. Розпочалися процеси спікання: утворились агломерати сферичної форми з ущільненим центром, з'явилися окремі дрібнозернисті анізотропні агломерати, розміром до 20 мкм. Фракція дрібнозернистих агломератів досягає 20-25 %. Завершилось фазове перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ , розмір зерен  $T-ZrO_2$  знаходиться за межами роздільної здатності мікроскопу, починається процес спікання порошку.

Після термічної обробки при 1150 °С утворились щільно спечені агломерати округлої форми, триває процес спікання вільно насипаного порошку. Ланцюжкоподібних утворень немає. Агломерати характеризуються молочною поляризацією.

В процесі термічної обробки при 1300 °С пройшло спікання порошку, Агломерати характеризуються молочною поляризацією, але утворюються поодинокі анізотропні частинки  $T-ZrO_2$ , розміром 1-2 мкм [162].

Таким чином, мікроструктурні дослідження, виконані методом петрографії, показали, що термічна обробка порошку  $Zr(12Ce)$  в інтервалі 400 – 1000 °С супроводжується фазовим перетворенням  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  та підтвердили, що вказане фазове перетворення завершується після термічної обробки при 1000 °С. Розбіжність результатів фазового аналізу за методами петрографії та РФА обумовлене роздільною здатністю останнього.

Утворення твердих розчинів на основі  $ZrO_2$  в процесі термічної обробки нанокристалічних порошків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  супроводжується зсувом на рентгенограмах дифракційних рефлексів  $ZrO_2$  (101), (103) та (211) в сторону менших кутів Брега в зв'язку з невеликим збільшенням параметрів кристалічної ґратки. На рис. 3.12 вказаний фактор проілюстровано на прикладі дифракційних пиків  $ZrO_2$  (111) після термічної обробки всіх порошків при 850 °С.

Зміни параметрів кристалічних ґраток нанокристалічних порошках в процесі термічної обробки, розраховані за результатами РФА, приведено у

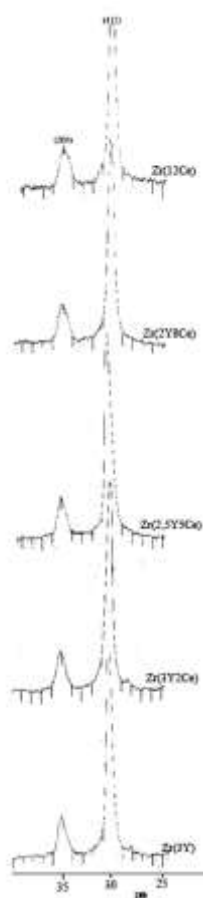


Рисунок 3.12 – Дифракційні рефлекси (111) та (200)  $ZrO_2$  на рентгенограмах нанокристалічних порошків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  після термічної обробки при 850 °С.

В Таблицях 3.3 – 3.7. Розрахунки виконано за даними картки № 07-0337 для F- $ZrO_2$  та № 17-0923 (1314-23-4 CAS Number) для T- $ZrO_2$ .

Таблиця 3.3. – Параметри кристалічної ґратки нанокристалічного порошку Zr(3Y) після термічної обробки

T, °C	$a_f \cdot 10^3$ нм	$a_t \cdot 10^3$ нм	$c_t \cdot 10^3$ нм	$V_f \cdot 10^3$ нм	$V_t \cdot 10^3$ нм	Ступінь тетрагональності, $c_t/a_t$
вих	5,1260	–	–	134,71	–	–
400	5,1209	–	–	134,288	–	–
550	5,1175	–	–	134,02	–	–
700	5,1140	–	–	133,746	–	–
850	–	5,1002	5,1060	–	132,82	1,0011
1000	–	5,1112	5,1222	–	133,86	1,0021
1150	–	5,1154	5,1463	–	134,67	1,0060
1300	–	5,1217	5,1551	–	135,23	1,0065

Таблиця 3.4 – Параметри кристалічної ґратки нанокристалічного порошку Zr(3Y2Ce) після термічної обробки

T, °C	$a_f \cdot 10^3$ нм	$a_t \cdot 10^3$ нм	$c_t \cdot 10^3$ нм	$V_f \cdot 10^3$ нм	$V_t \cdot 10^3$ нм	Ступінь тетрагональності, $c_t/a_t$
вих	5,143	–	–	136,08	–	–
400	5,1214	–	–	134,32	–	–
550	5,1197	–	–	134,194	–	–
700	5,1167	–	–	133,95	–	–
850	–	5,1056	5,1298	–	133,71	1,0047
1000	–	5,1120	5,1394	–	134,31	1,0053
1150	–	5,1168	5,1728	–	135,43	1,0109
1300	–	5,1275	5,2140	–	137,08	1,0168

Таблиця 3.5 – Параметри кристалічної ґратки нанокристалічного порошку  $Zr(2,5Y5Ce)$  після термічної обробки.

T, °C	$a_f \cdot 10^3$ нм	$a_t \cdot 10^3$ нм	$c_t \cdot 10^3$ нм	$V_f \cdot 10^{-3}$ нм	$V_t \cdot 10^{-3}$ нм	Ступінь тетрагональності, $c_t/a_t$
вих	5,1570	–	–	137,14	–	–
400	5,1342	–	–	135,33	–	–
550	5,1281	–	–	134,86	–	–
700	5,1272	–	–	134,78	–	–
850	–	5,1193	5,1225	–	134,25	1,0006
1000	–	5,1301	5,1455	–	135,42	1,0030
1150	–	5,1304	5,1646	–	135,93	1,0066
1300	–	5,1341	5,1732	–	136,36	1,0076

Таблиця 3.6 – Параметри кристалічної ґратки нанокристалічного порошку  $Zr(2Y8Ce)$  після термічної обробки

T, °C	$a_f \cdot 10^3$ нм	$a_t \cdot 10^3$ нм	$c_t \cdot 10^3$ нм	$V_f \cdot 10^{-3}$ нм	$V_t \cdot 10^{-3}$ нм	Ступінь тетрагональності, $c_t/a_t$
вих	5,1591	–	–	137,32	–	–
400	5,1297	–	–	134,98	–	–
550	5,1294	–	–	134,96	–	–
700	5,1117	–	–	133,57	–	–
850	–	5,1130	5,1297	–	133,58	1,0033
1000	–	5,1139	5,1934	–	135,82	1,0155
1150	–	5,1085	5,1982	–	135,66	1,0175
1300	–	5,1324	5,2044	–	137,09	1,0140

Таблиця 3.7 – Параметри кристалічної ґратки нанокристалічного порошку Zr(12Ce) після термічної обробки

T, °C	$a_f \cdot 10^3$ нм	$a_t \cdot 10^3$ нм	$c_t \cdot 10^3$ нм	$V_f \cdot 10^3$ нм	$V_t \cdot 10^3$ нм	Ступінь тетрагональності, $c_t/a_t$
вих	5,136	–	–	135,68	–	–
400	5,135	–	–	135,4	–	–
550	5,134	–	–	135,32	–	–
700	5,133	–	–	135,24	–	–
850	5,132	–	–	135,16	–	–
1000	–	5,112	5,178	–	135,20	1,0137
1150	–	5,115	5,177	–	135,32	1,0138
1300	–	5,109	5,18	–	135,20	1,0139

Тверді розчини на основі  $ZrO_2$  з  $Y_2O_3$  та  $CeO_2$  – це тверді розчини заміщення. Для дослідження обрано два стабілізатора твердого розчину на основі  $ZrO_2$  – оксид ітрію і оксид церію. Атомна маса і іонні радіуси цирконію, ітрію та церію (по Шеннону) наведено в Таблиці 3.8. Видно що іонні радіуси  $Y^{3+}$  на 21%, а  $Ce^{4+}$  на 15% вище, ніж у  $Zr^{4+}$ . При цьому, атомні маси  $Y^{3+}$  на 3% нижче, а  $Ce^{4+}$  на 53% вище, ніж у  $Zr^{4+}$ .

Таблиця 3.8 – Атомна маса та іонний радіус по Шеннону [163]

Іон	Атомна маса	Іонний радіус, нм
$Zr^{4+}$	91,2	0,0840
$Ce^{4+}$	140,12	0,0970
$Y^{3+}$	88,91	0,1019

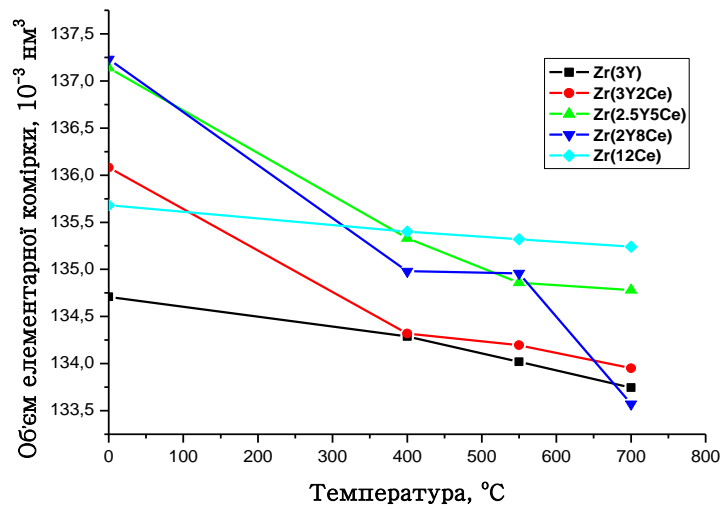
Рентгенографічно визначено, що величини періодів елементарних комірок твердих розчинів і міжатомні відстані є усередненими по всьому

кристалу. Однорідна деформація призводить до концентраційної залежності періодів ґратки твердого розчину, що спостерігається рентгенівським методом. Завдяки локальним зсувам, що створюються розчиненими атомами, кожна з комірок є в тій чи іншій мірі спотвореною, розміри і форма її коливаються в залежності від того, яким з заміщуючих один одного атомів вона заселена і яке заселення сусідніх комірок. Локальна деформація відповідальна за ослаблення інтенсивності рентгенівських рефлексів і утворення поблизу них областей дифузійного розсіювання. В середньому ж локальні спотворення такі, що зберігається дальній порядок: всі атоми статистично відхиляються від деяких середніх положень, які відповідають ідеальній тривимірній періодичності з усередненими періодами [164].

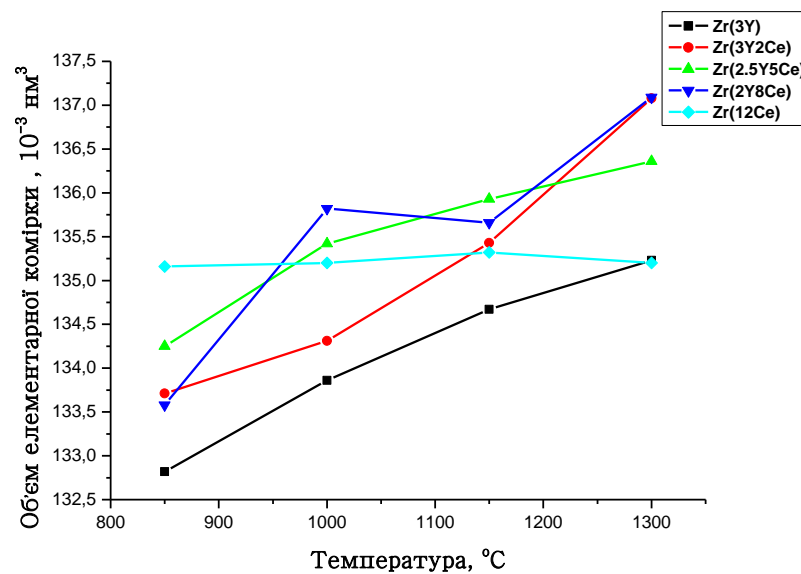
Беручи до уваги комплексну стабілізацію  $ZrO_2$  оксидами ітрію і церію, можна припустити, що в нашому випадку залежності періодів ґратки твердого розчину від концентрації стабілізуючих добавок не будуть монотонно змінюватися.

Необхідно зазначити, що за умов експерименту, можна провести лише якісний аналіз результатів, враховуючи різне співвідношення стабілізаторів в твердих розчинах  $ZrO_2$ . Крім того, розрахунки параметрів елементарних комірок проведено за результатами РФА (Таблиця 3.2) з урахуванням існування F- $ZrO_2$  до 700 °C та фазового перетворення F- $ZrO_2$  → T- $ZrO_2$  після 850 °C. Але вище, за результатом мікроструктурного аналізу виконаного петрографічним методом, зазначено, що вказане фазове перетворення розпочинається вже після обробки порошків при 400 °C. Отже, у інтервалі 400 – 700 °C, а для Zr(12Ce) 400 – 850 °C, в досліджуваних нанокристалічних порошках існує суміш двох фаз: F- $ZrO_2$  та T- $ZrO_2$ . Вказані фактори обумовлюють те, що залежності параметрів елементарних комірок досліджуваних порошків не будуть відповідати правилу Вегарда.

Залежності зміни об'ємів елементарних комірок всіх порошків від температури термічної обробки представлено на рис. 3.13.



*a*



*б*

*a*-F-ZrO<sub>2</sub>; *б*-T-ZrO<sub>2</sub>.

Рисунок 3.13 – Залежність об'ємів елементарних комірок порошоків від температури термічної обробки .

В інтервалі 400 – 700 °C для порошоків Zr(3Y) та Zr(12Ce) спостерігаються практично монотонне зменшення об'єму елементарних комірок F-ZrO<sub>2</sub>. На відміну від цього, у порошках Zr(3Y2Ce) та Zr(2Y8Ce)

вказана монотонність порушується після 400 °С, а у порошку  $Zr(2.5Y5Ce)$  - після 550 °С (рис. 3.13,а). За даними, приведеними в Таблицях 3.3 – 3.7 виходить, що після гідротермального синтезу значення параметру  $a_f$  збільшується в ряду  $Zr(3Y) \rightarrow Zr(3Y2Ce) \rightarrow Zr(2.5Y5Ce) \rightarrow Zr(2Y8Ce)$ , а потім зменшується для  $Zr(12Ce)$ . Але  $a_f$   $Zr(12Ce)$  ( $5,136 \cdot 10^{-1} \text{нм}$ ) перевищує вказаний параметр для  $Zr(3Y)$  ( $5,126 \cdot 10^{-1} \text{нм}$ ) (Таблиця 3.3 та 3.7). В процесі термічної обробки, що супроводжується фазовим перетворенням  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  параметр  $a_f$  зменшується для всіх порошків та аномально проходить крізь мінімум для порошку  $Zr(2Y8Ce)$  після обробки при 700 °С (Таблиця 3.6). Особливості зміни параметру  $a_f$  та кількість  $T-ZrO_2$ , що утворюється внаслідок фазового перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ , ймовірно, пов'язані зі зміною співвідношення оксидів ітрію та церію у складі твердого розчину на основі  $ZrO_2$ , та впливають на зміну об'ємів елементарних комірок  $F-ZrO_2$  порошків.

Вказана особливість зміни параметру  $a_f$  зберігається при зміні параметру  $a_t$  після завершення фазового перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  при 850 °С та наступної термічної обробки порошків в інтервалі 1000 – 1300 °С (Таблиці 3.3–3.7). На відміну від цього, параметр  $c_t$  проходять крізь мінімум для складу  $Zr(2.5Y5Ce)$  (Таблиця 3.5).

Для порошків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(2.5Y5Ce)$  та  $Zr(2.5Y5Ce)$  спостерігається практично монотонне збільшення об'єму елементарної комірки  $T-ZrO_2$  при термічній обробці в інтервалі 850 – 1300 °С, для порошку  $Zr(12Ce)$  об'єм елементарної комірки  $T-ZrO_2$  несуттєво залежить від температури у вказаному інтервалі, а для порошку  $Zr(2Y8Ce)$  монотонність відсутня (рис. 3.13,б). Вказані особливості, можливо, пов'язані зі спотворенням кристалічних ґраток внаслідок дії різних механізмів при сумісній стабілізації твердого розчину на основі  $ZrO_2$  оксидами ітрію та церію, а також співвідношенням вказаних оксидів у твердому розчині.

Підвищення міцності і в'язкості руйнування керамічних матеріалів на основі твердих розчинів  $ZrO_2$  обумовлене використанням об'ємного розширення і деформації зсуву, які відбуваються при фазовому  $T-ZrO_2 \rightarrow M-$



ZrO<sub>2</sub>, що може збільшити в'язкість традиційно крихкої кераміки більш, ніж в 4 рази [165]. Дія механізму трансформаційного зміцнення обумовлена фазовим перетворенням T-ZrO<sub>2</sub>→M-ZrO<sub>2</sub> на вершині тріщини, яка поширюється [54].

Важливою характеристикою кристалічної ґратки, що виникає в результаті мартенситного фазового перетворення є ступінь її тетрагональності. Для матеріалів з високими в'язкістю руйнування і міцністю характерні підвищені значення ступеня тетрагональної, що визначається відношенням параметрів елементарної комірки *c/a*. В [23] показано, що значення ступенів тетрагональності *c/a* твердих розчинів на основі ZrO<sub>2</sub> може змінюватись в дуже широких межах - від 1,005 (так звана T' фаза, яка не перетворюється під дією зовнішньої напруги) до 1,035, що відповідає фазі, яка легко перетворюється. Найбільш легко трансформуватися під дією пружного поля тріщини буде та T-фаза, у якій *c/a* більше [23].

Залежність ступеня тетрагональності кристалічних ґраток порошоків від температури термічної обробки побудована за даними Таблиць 3.3.–3.7 та представлена на рис. 3.14.

Використання сумісної стабілізації ZrO<sub>2</sub> оксидами ітрію та церію призводить до збільшення ступеня тетрагональності порошоків. На рис. 3.14 видно, що при незначних коливаннях, співвідношення *c/a* порошоків Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce), Zr(12Ce) перевищує вказане значення в порошку Zr(3Y) при 850 – 1300 °С. При збільшенні температури термічної обробки порошоків ступінь тетрагональності збільшується і набуває максимальних значень після 1300 °С. Виняток – порошок Zr(2Y8Ce), в якому ступінь кристалічності дещо знижується і після 1300 °С майже дорівнює значенню для порошку Zr(12Ce).

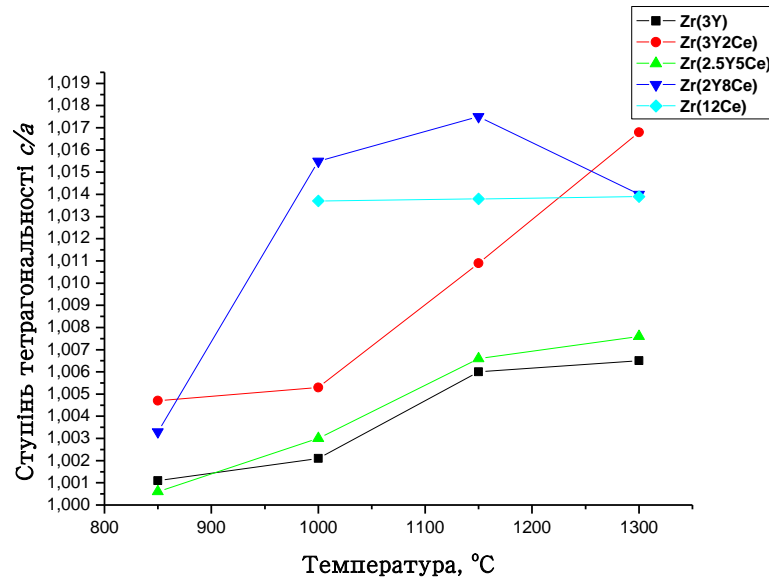


Рисунок 3.14 – Залежність ступеня тетрагональності кристалічних ґраток нанокристалічних порошків Zr(3Y), Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce), Zr(12Ce) від температури термічної обробки

Одержані дані показують, що в порошках утворюється фаза T-ZrO<sub>2</sub>, здатність якої до фазового переходу T-ZrO<sub>2</sub> → M-ZrO<sub>2</sub> збільшується при сумісній стабілізації ZrO<sub>2</sub> оксидами ітрію та церію. Це підвищує ефективність дії механізму трансформаційного зміцнення в керамічних матеріалах на основі твердих розчинів ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>).

Залежність розміру первинних частинок твердого розчину на основі ZrO<sub>2</sub> від температури термічної обробки представлено на рис. 3.15. Розрахунки проведено за формулою Шерера [166].

Можна відмітити, що фазове перетворення F-ZrO<sub>2</sub> → T-ZrO<sub>2</sub> в інтервалі 400–850 °C супроводжується збільшенням розміру первинних частинок твердого розчину на основі ZrO<sub>2</sub> у 2 – 2,5 рази (рис. 3.15). Після завершення вказаного фазового перетворення зростання первинних частинок прискорюється і після 1300 °C досягає 20–25 нм. Тоді як для порошків Zr(3Y), Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce) характер залежностей розміру первинних

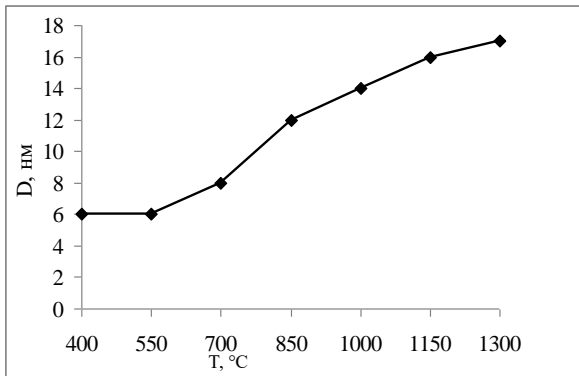
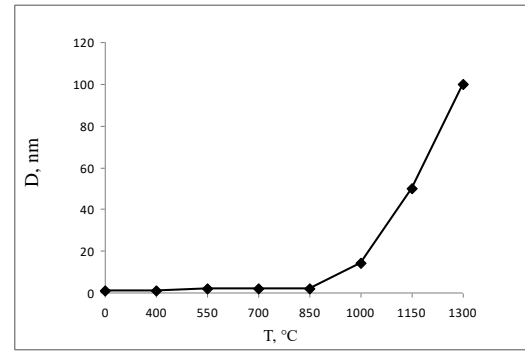
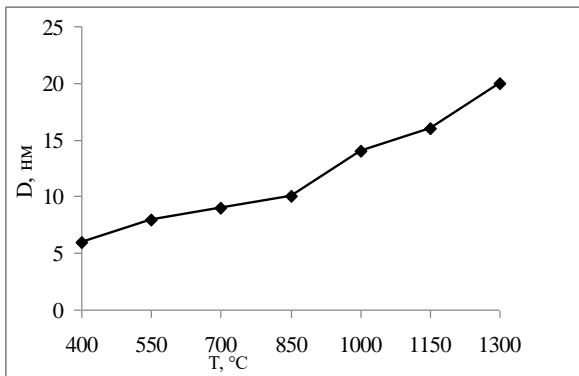
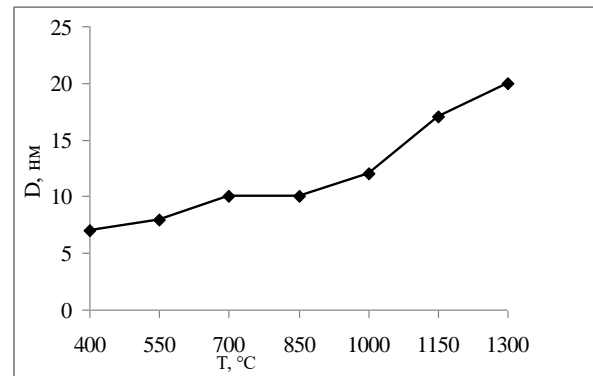
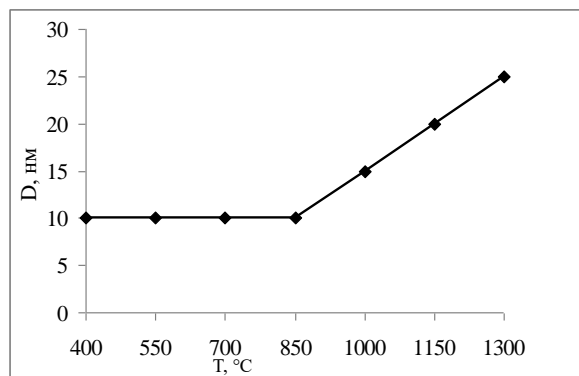
*a* – Zr(3Y)*б* – Zr(2,5Y5Ce)*в* – Zr(3Y2Ce)*г* – Zr(2Y8Ce)*д* – Zr(12Ce)

Рисунок 3.15 – Залежність розміру первинних частинок від температури термічної обробки порошків складу Zr(3Y) (*a*), Zr(3Y2Ce) (*б*), Zr(2,5Y5Ce) (*в*), Zr(2Y8Ce) (*г*), Zr(12Ce) (*д*).

частинок від температури термічної обробки подібний (рис. 3.15,а – 3.15,в), а для порошку  $Zr(12Ce)$  він відрізняється. На рис. 3.15, д видно, що розмір первинних частинок у цьому випадку майже не змінюється до  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а в інтервалі  $850 - 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  різко збільшується в 2,5 рази.

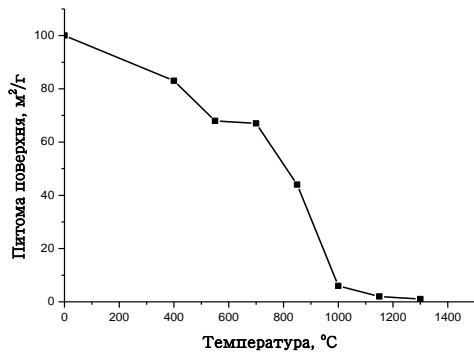
### 3.3 Питома поверхня і морфологічні особливості порошків

Залежності питомої поверхні гідротермальних порошків від температури термічної обробки представлено на рис. 3.16.

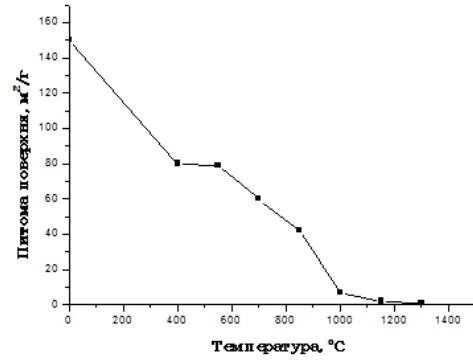
За даними ДТА (рис. 3.2 – 3.7) визначено, що у гідротермальних нанодисперсних порошках  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y5Ce)$ ,  $Zr(2Y8Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  термічна обробка в інтервалі до  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  супроводжується втратою ваги, що пов'язано з виділенням залишкової та структурної (координаційно-зв'язаної) вологи, що залишилась у порошках після ГТС. Крім того, до  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  кристалізується аморфна фаза  $ZrO_2$ , що залишилась після ГТС (рис. 3.2 – 3.7).

Вказані процеси супроводжуються зниженням питомої поверхні нанодисперсних порошків після  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  з майже однаковою швидкістю для нанодисперсних порошків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y2Ce)$ ,  $Zr(2Y8Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  та значно вищою – для нанодисперсного порошку  $Zr(2,5Y5Ce)$ . Після завершення видалення вологи та кристалізації залишкової аморфної фази зміна питомої поверхні нанокристалічних порошків проходить в декілька етапів. У порошках  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y5Ce)$  питома поверхня змінюється в інтервалах  $550 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $700 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ , з певним відхиленням при  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1000 - 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.16, а, б, в); для порошку  $Zr(2Y8Ce)$  в інтервалах  $550 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $700-850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $850 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $1000 - 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.16, г); для порошку  $Zr(12Ce)$  –  $550 - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $700-1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $1150 - 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.16, д). Характер зміни питомої поверхні порошків обумовлено фазовим переходом  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ , який за даними РФА проходить в інтервалі  $700 - 850\text{ }^{\circ}\text{C}$  для порошків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y2Ce)$ ,  $Zr(2Y8Ce)$ ,  $Zr(2,5Y5Ce)$  та  $700 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  для

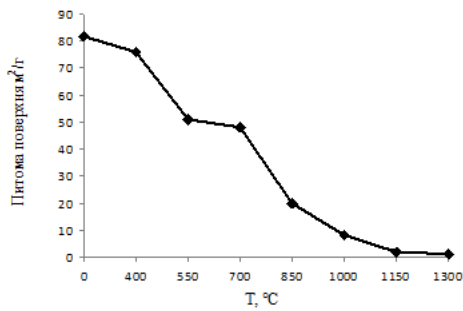
порошку  $Zr(12Ce)$ , спіканням порошків вище  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Можна припустити, що певний вплив на



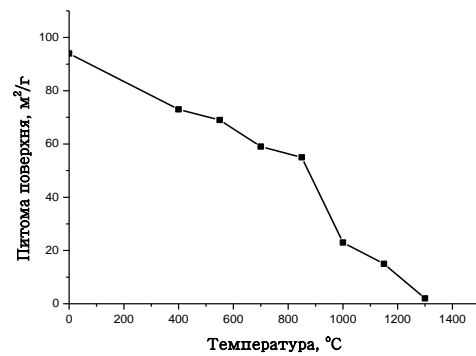
$\alpha\text{-Zr}(3\text{Y})$



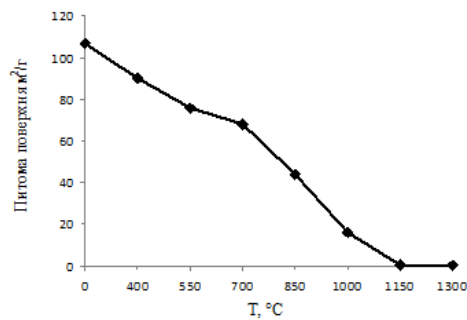
$\beta\text{-Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$



$\epsilon\text{-Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$



$\zeta\text{-Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$



$\delta\text{-Zr}(12\text{Ce})$

Рисунок 3.16 – Залежність питомої поверхні порошків  $\alpha\text{-Zr}(3\text{Y})$ ,  $\beta\text{-Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$ ,  $\epsilon\text{-Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$ ,  $\zeta\text{-Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$ ,  $\delta\text{-Zr}(12\text{Ce})$  від температури термічної обробки

зміну питомою поверхні порошоків в процесі термічної обробки має поруватість агломератів.

РЕМ – зображення порошоків після одержання та термічної обробки при 400 °С, 700 °С, 850 °С, 1000 °С, 1150 °С представлено на рис. 3.17 – рис. 3.21.

В процесі термічної обробки морфологія порошоків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_8Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  змінюється топологічно безперервно. Агломерати зберігають форму, що утворилась після ГТС (рис. 3.10), але ущільнюються і, відповідно, зменшуються за розміром.

Форма агломератів у всіх порошках подібна, але при сумісній стабілізації  $ZrO_2$  оксидами ітрію та церію розмір агломератів зменшується при збільшенні вмісту  $CeO_2$ . На рис. 3.17.– рис. 3.21 добре видно, що фазове перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  при 850 °С вже супроводжується спіканням агломератів. За результатами мікроструктурних досліджень, виконаних петрографічним методом, утворення окремих груп дрібнозернистих агломератів  $T-ZrO_2$  зафіксовано також вже після 850 °С. При підвищенні температури до 1000 °С зафіксовано зв'язки між окремими агломератами. Після 1150 °С утворюються ланцюгово-подібні утворення (розміром до 28 – 40 мкм) агломератів сферичної форми, а після 1300 °С – перешийки між щільноспеченими, майже непрозорими у прохідному світлі агломератами. Тобто, до 850 °С на зміну питомої поверхні основний вплив має фазове перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ , а вище – спікання.

Розрахунок розмірів первинних частинок за даними РФА (рис. 3.15) показав, що їх розмір майже монотонно збільшується до 1000 °С та прискорюється вище вказаної температури. На рис. 3.22 представлено залежності розмірів первинних частинок всіх порошоків від температури термічної обробки, розраховані за даними питомої поверхні [149]. Видно, що ці залежності суттєво відрізняються від представлених на рис. 3.15.

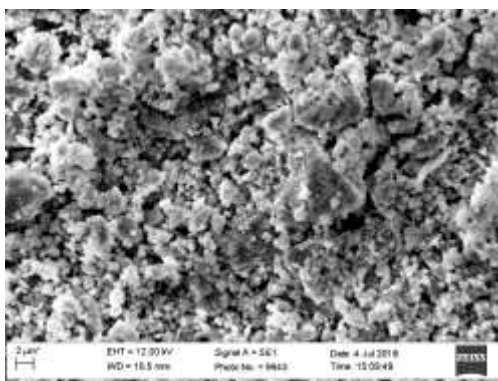
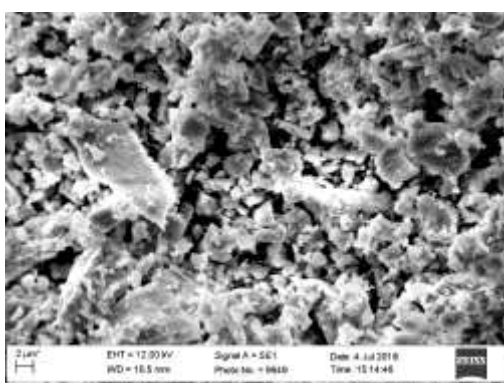
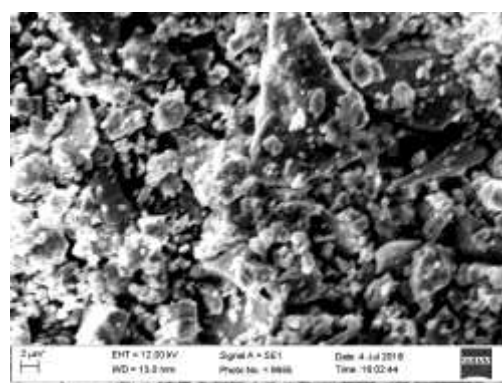
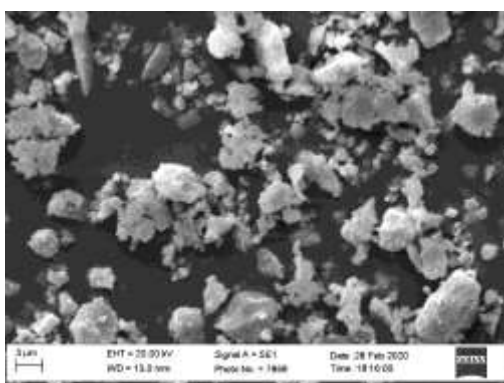
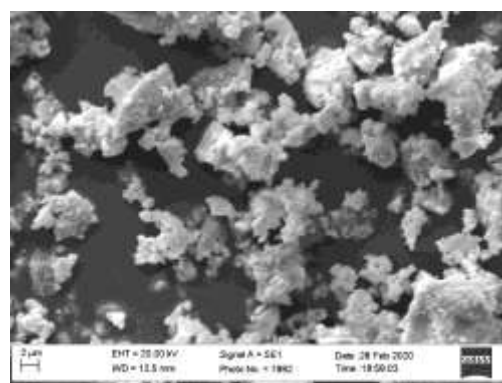
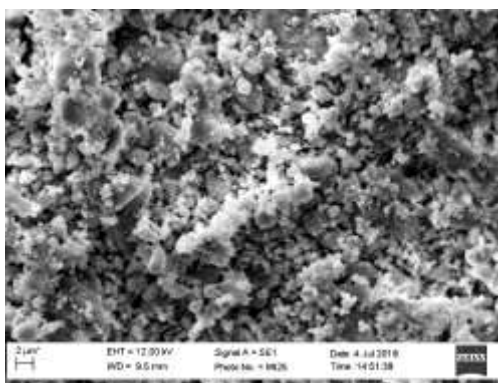
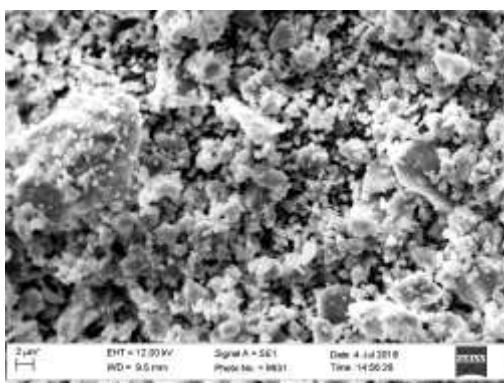
 $a-400\text{ }^{\circ}\text{C}$  $b-700\text{ }^{\circ}\text{C}$  $z-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  $в-850\text{ }^{\circ}\text{C}$  $д-1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

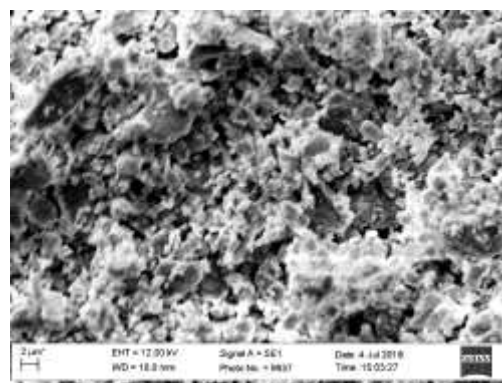
Рисунок 3.17 – РЕМ-зображення м'якоагломерованого нанокристалічного порошку  $Zr(3Y)$  після термічної обробки при:  $a - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $b - 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $в - 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $z - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $д - 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$



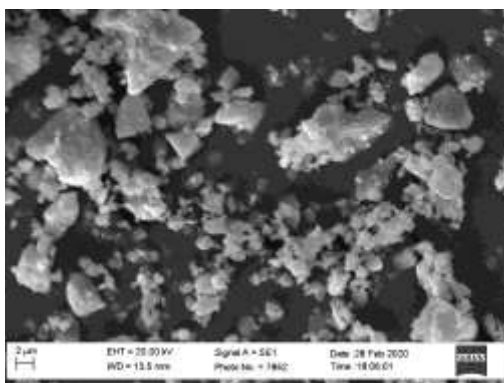
*a*–400 °C



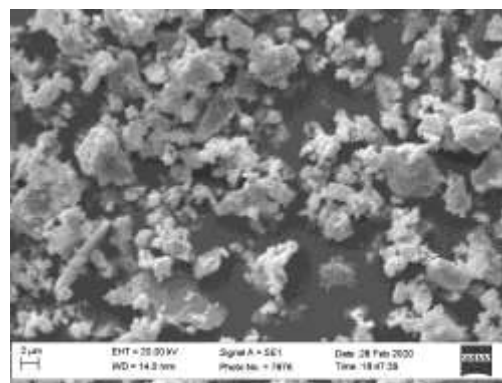
*б*–700 °C



*з*–1000 °C



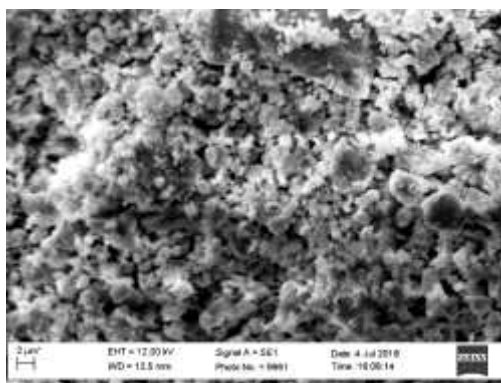
*в*–850 °C



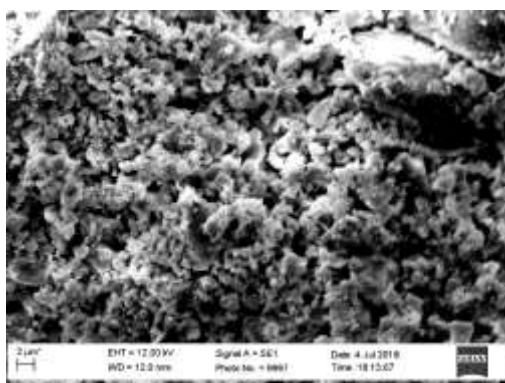
*д*–1150 °C

Рисунок 3.18 – РЕМ-зображення м'якоагломерованого нанокристалічного порошку  $Zr(3Y_2Ce)$  після термічної обробки при: *a*–400 °C; *б*–700 °C; *в*–850 °C; *з*–1000 °C; *д*–1150 °C

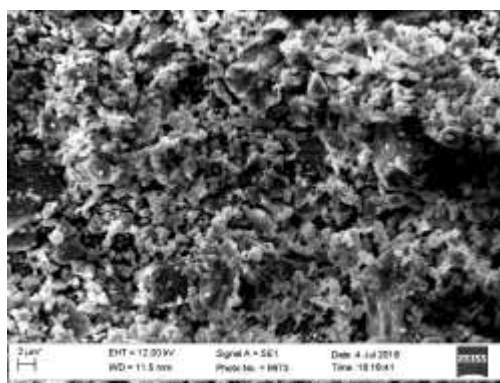




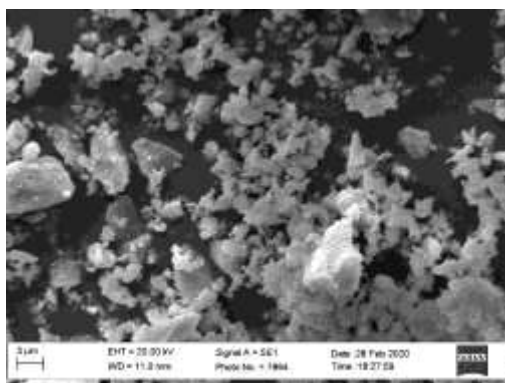
*a*–400 °C



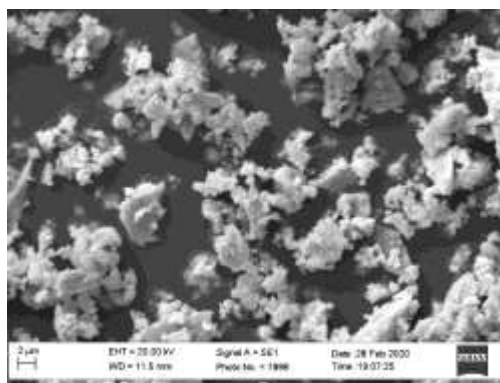
*б*–700 °C



*з*–1000 °C

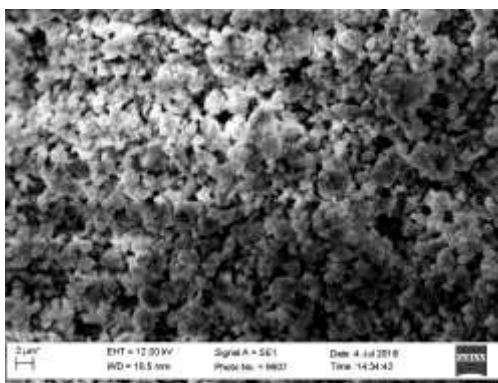


*в*–850 °C

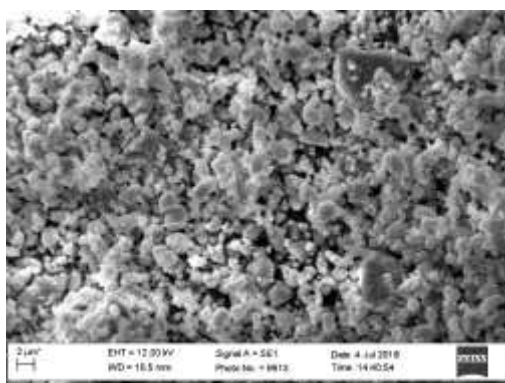


*д*–1150 °C

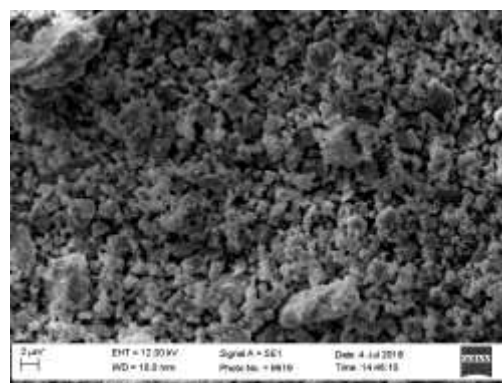
Рисунок 3.19 – РЕМ-зображення м'якоагломерованого нанокристалічного порошку  $Zr(2,5Y5Ce)$  після термічної обробки при: *a*–400 °C; *б*–700 °C; *в*–850 °C; *з*–1000 °C; *д*–1150 °C



*a*–400 °C

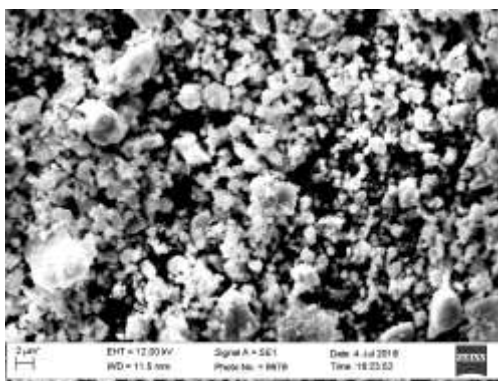


*б*–700 °C

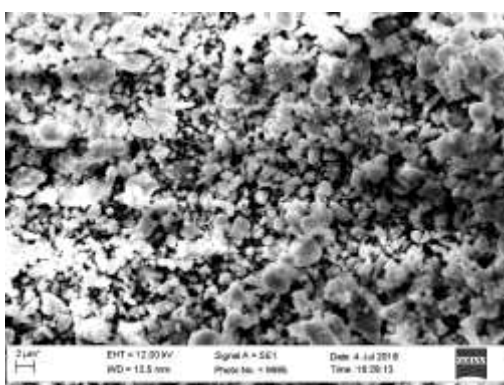


*в*–1000 °C

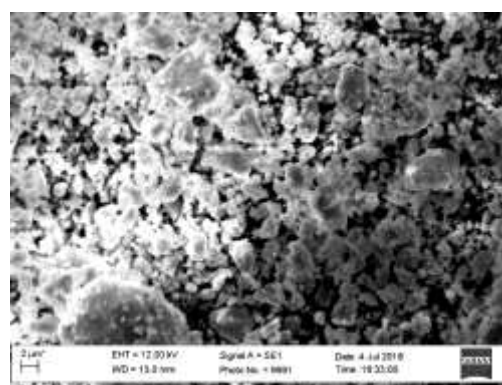
Рисунок 3.20 – РЕМ-зображення м'якоагломерованого нанокристалічного порошку  $Zr(2Y8Ce)$  після термічної обробки при: *a*–400 °C; *б*–700 °C; *в*–850 °C



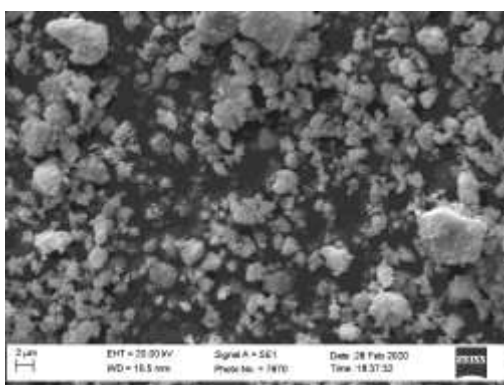
*a*–400 °C



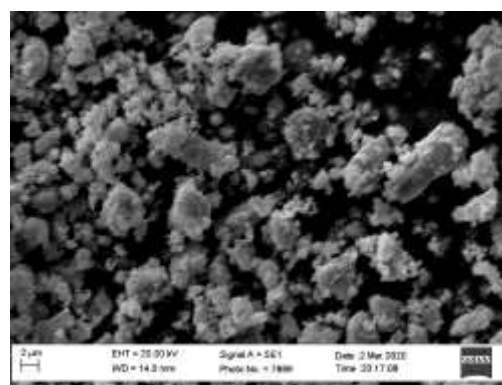
*б*–700 °C



*з*–1000 °C



*в*–850 °C



*д*–1150 °C

Рисунок 3.21 – РЕМ-зображення м'якоагломерованого нанокристалічного порошку  $Zr(12Ce)$  після термічної обробки при: *a*–400 °C; *б*–700 °C; *в*–850 °C; *з*–1000 °C; *д*–1150 °C

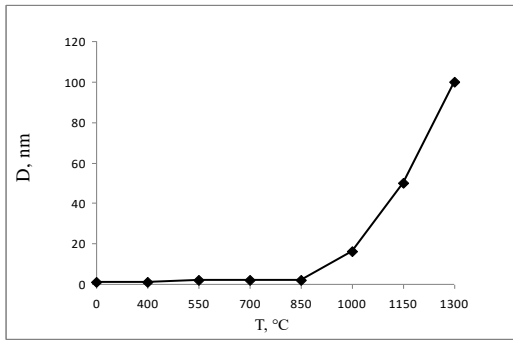
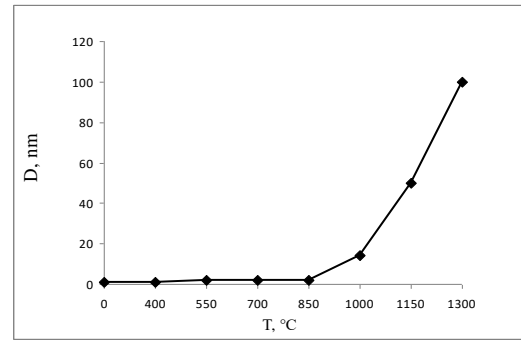
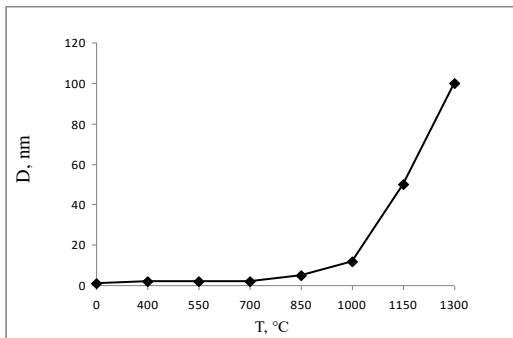
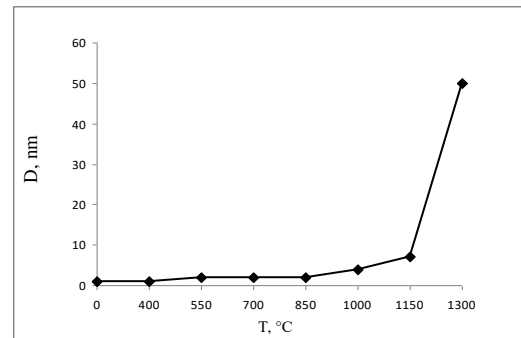
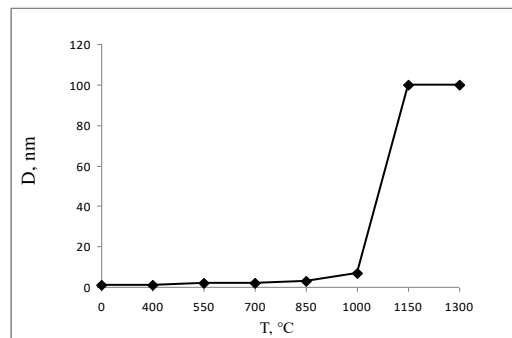
 $\alpha$ -Zr(3Y) $\beta$ -Zr(2,5Y5Ce) $\epsilon$ -Zr(3Y2Ce) $\zeta$ -Zr(2Y8Ce) $\delta$ -Zr(12Ce)

Рисунок 3.22 – Залежність розмірів первинних частинок порошків  $\alpha$ -Zr(3Y),  $\beta$ -Zr(3Y2Ce),  $\epsilon$ -Zr(2,5Y5Ce),  $\zeta$ -Zr(2Y8Ce),  $\delta$ -Zr(12Ce) від температури термічної обробки за даними питомої поверхні

На прикладі порошку Zr(2Y8Ce) видно, що за даними РФА (рис. 3.15,г) розмір первинних частинок до 1000 °C практично монотонно збільшується від 6 нм до 12 нм, а потім швидкість зміни розміру прискорюється та частинки збільшуються у ~1,6 рази – до 20 нм рис. 3.22, г показує, що до 850

°C розмір частинок змінюється від 11 нм до 17 нм, а потім відбувається збільшення у два етапи: у  $\sim 3,8$  рази до 1150 °C (43 – 66 нм) та у  $\sim 7,6$  рази до 1350 °C (500 нм).

Дослідження нанокристалічного порошку  $Zr(2Y_8Ce)$  за допомогою просвічуючої мікроскопії високої роздільної здатності (рис. 3.23.г) показало, що в процесі гідротермального синтезу утворились кристалічні первинні частинки округлої форми, розміром 5 – 10 нм. Пряме розділення кристалічної ґратки показано на рис. 3.23, а рисочками. Чітка границя між окремими частинками не виявляється (рис. 3.23, а) [167].

Бездифузійне фазове перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  супроводжується утворенням в частинках кінцевої фази доменної субструктури [54,61,168] двох типів: одна – доменна, границі яких мають криволінійні риси, а друга – з тонкими пластинками або лінзоподібними елементами [61]. Після термічної обробки при 400 °C розмір частинок майже не змінився, але на рис. 3.23, б видно, що утворились поодинокі частинки, що вміщують двійники. Форма такої частинки наближається до дітетрагональної – однієї з простих форм тетрагональної сингонії [164]. Одержані дані підтверджують результати мікроструктурного дослідження, виконаного методом петрографії, що фазовий перехід  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  в порошку  $Zr(2Y_8Ce)$  починається раніше, ніж зафіксовано нами за даними РФА (Таблиця 3.2).

Після 550 °C нанокристалічний порошок  $Zr(2Y_8Ce)$  вміщує частинки як округлої, так і дітетрагональної форми [164], розміром до 10 нм (рис. 3.23,в), чітка границя між частинками проявляється в окремих групах частинок. Фазове перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  триває.

За даними РФА (Таблиця 3.2) сліди  $T-ZrO_2$  з'являються у порошку  $Zr(2Y_8Ce)$  після термічної обробки при 700 °C. В порошку збільшується

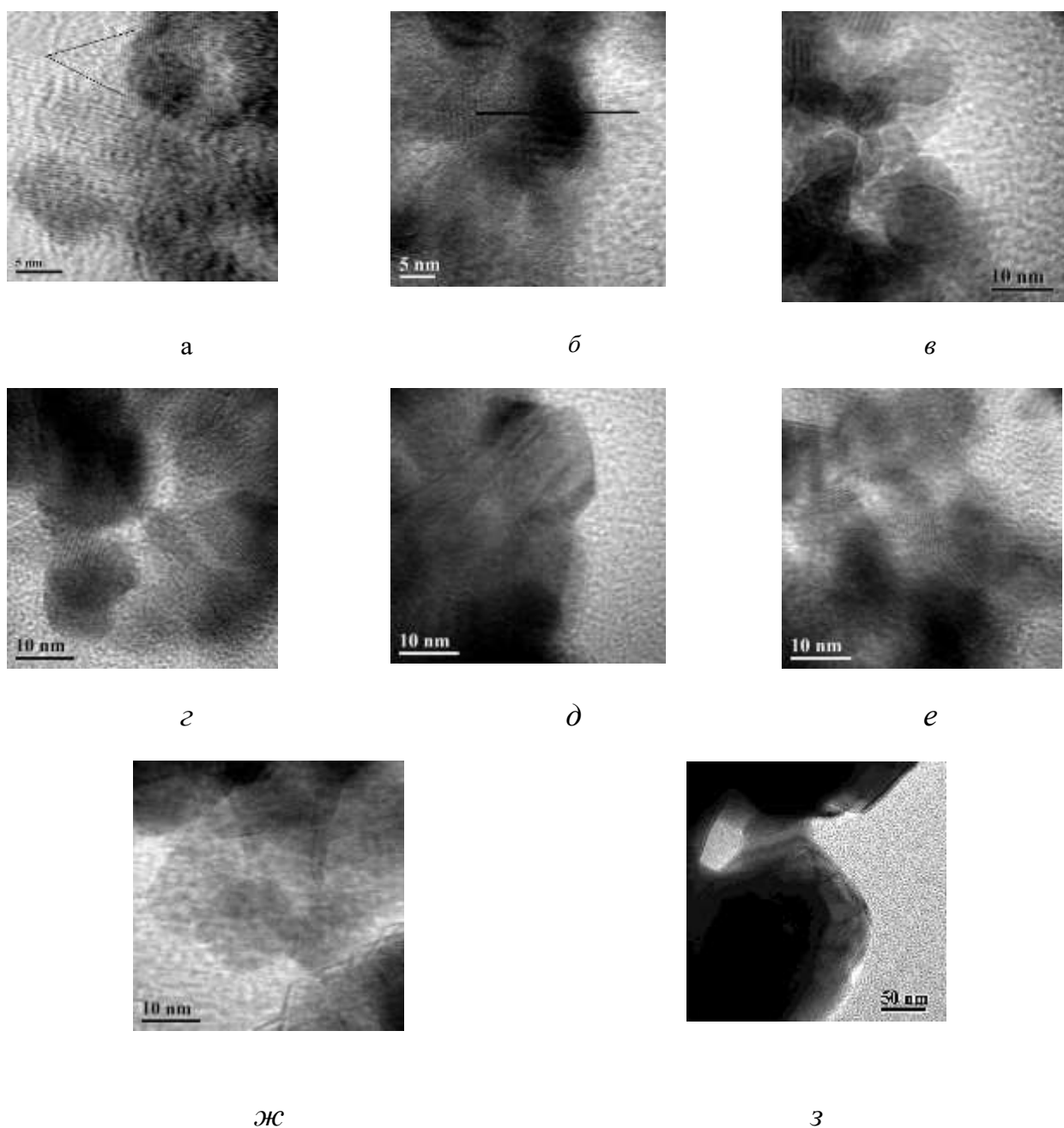


Рисунок 3.23 – Електронно-мікроскопічні дослідження високої роздільної здатності нанокристалічного порошку  $Zr(2Y8Ce)$  після гідротермального синтезу ( *a* ) та термічної обробки при : *б* – 400 °С; *в* – 550 °С; *г* – 700 °С; *д* – 850 °С; *е* – 1000 °С; *ж* – 1150 °С; *з* – 1300 °С.

кількість первинних частинок, що вміщують двійники (рис. 3.23, г), розмір частинок незначно перевищує 10 нм. Завершення фазового перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  після 850 °С супроводжується формуванням частинок  $T-ZrO_2$

дітетрагональної форми, що вміщують двійники. Розмір частинок збільшується до  $\sim 20$  нм (рис.3.23, д).

Результати визначення розмірів первинних частинок після термічної обробки до  $850$  °C за результатами мікроскопії високої роздільної здатності співпадають з даними, представленими на рис. 3.15,г та рис. 3.22,г вище цієї температури можна відзначити розбіжність зазначених даних. На рис. 3.23,е та 3.23,ж видно, що розмір первинних частинок порошку після  $1000$  °C –  $1150$  °C майже не змінився, хоча розрахункові дані (рис. 3.15,г та рис. 3.23,е–ж) показують, що відбувається зростання первинних частинок. На рис. 3.23,з видно, що спікання нанокристалічного порошку  $Zr(2Y_8Ce)$  призводить до утворення монокристалічних частинок, розмір яких значно перевищує розмір первинних частинок одержаного порошку  $Zr(2Y_8Ce)$ . Це відповідає результатам розрахунків, представлених на рис. 3.15,г.

Розбіжності між даними електронної мікроскопії високої роздільної здатності (рис. 3.23) та розрахунковими (рис.3.15,г та рис. 3.22,г) визначення розміру первинних частинок нанокристалічного порошку  $Zr(2Y_8Ce)$  можна, мабуть, пояснити спіканням порошку в процесі термічної обробки, що впливає на визначення питомої поверхні порошку і, відповідно, розрахунки розміру первинних частинок.

Можна припустити, що початкова стадія спікання порошку  $Zr(2Y_8Ce)$  визначається процесами, що проходять в агрегатах та агломератах, при цьому розмір первинних частинок до  $1150$  °C майже не змінюється [141].

Таким чином, порошок  $Zr(2Y_8Ce)$  характеризуються підвищеною активністю до спікання, при цьому розмір первинних частинок майже не змінюється після термічної обробки до  $1150$  °C.

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ФАЗОВОГО СКЛАДУ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ МЕТОДОМ ПРИСКОРЕНОГО СТАРІННЯ У ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ УМОВАХ

Мікроструктурне проектування матеріалів для створення біоімплантатів на основі  $ZrO_2$  ґрунтується на трьох основних положеннях: використання нанокристалічного порошку  $ZrO_2$ , спільно легованого оксидами церію і ітрію; одержання регулярної мікроструктури зразків з цих порошків; спікання зразків при зниженій ( $\leq 1300$  °C) температурі, що забезпечує формування дрібнозернистої структури головок. Істотною проблемою при використанні матеріалів на основі  $ZrO_2$  є процес старіння, який відбувається шляхом поступового неконтрольованого перетворення мартенситного типу твердого розчину на основі діоксиду цирконію тетрагональної модифікації у діоксид цирконію моноклінної модифікації ( $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ ) на поверхні матеріалу у присутності води. Це неминуче впливає на знос виробів медичного призначення, зокрема, головок ендопротезу кульшового суглоба, оскільки поява шорсткості збільшує швидкість стирання на поверхні частин протезу, що приводить до кришіння біоімплантату на основі  $ZrO_2$  [169]. Старіння є прогресивним процесом, що запускається молекулами води, починається з поверхні і поширюється в керамічний композит, що призводить до шорсткості поверхні, мікротріщинуватості та руйнуванню імплантатів [95]. Виявлено, що крім ортопедичних імплантатів, гідротермальне старіння також відбувається в середовищі порожнини рота завдяки коливанням температури, зміні рН, активності бактерій і постійного впливу важких навантажень при жуванні [95, 170].

В [171–173] зазначено, що 1 година під дією пари в автоклаві відповідає умовам старіння *in vivo* від 3 до 4 років. Для визначення низькотемпературної фазової стабільності матеріалів з одержаних



нанокристалічних порошків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$  та  $Zr(12Ce)$  використано, як зазначено у Розділі 2, метод прискореного старіння матеріалів у гідротермальних умовах за методикою, запропонованою в [174]: випробування зразків у гідротермальних умовах при  $140\text{ }^\circ\text{C}$ , 7 год і тиску до  $0,36\text{ МПа}$ , що еквівалентно 20 рокам знаходження біоімплантату у організмі людини. Обробка матеріалів у вказаних умовах з наступним визначенням ступеня перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  дозволяє прогнозувати стійкість матеріалу до низькотемпературної деградації властивостей (стабільності фазового складу в умовах організму людини).

#### 4.1. Виготовлення дослідних зразків біоінертної кераміки

Один з факторів, який впливає на низькотемпературну фазову стабільність матеріалів на основі твердих розчинів  $ZrO_2$  – властивості вихідних порошків. Одержані гідротермальні нанокристалічні порошки  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  – термодинамічне нерівноважні системи, які володіють надлишком вільної енергії. Необхідний рівень характеристик матеріалів з вказаних порошків досягається при максимальному збереженні «активності», закладеної в вихідних нанокристалічних порошках.

З метою максимального збереження активності вихідних порошків, для дослідження обрано порошки, які були термічно оброблені при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  та  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Вказані температури відповідають температурному інтервалу завершення фазового перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  у всіх порошках, крім  $Zr(12Ce)$ . Тобто, спікання матеріалів з порошків, оброблених при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  буде супроводжуватись фазовим перетворенням  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ , а після  $850\text{ }^\circ\text{C}$  вказане перетворення буде відсутнє у порошках  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$ . Спікання матеріалів з порошку  $Zr(12Ce)$  буде супроводжуватись фазовим перетворенням  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  в обох випадках.

Для проведення експериментів по визначенню стабільності фазового складу матеріалів з синтезованих нанокристалічних порошків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  методом холодного одновісного пресування сформовано зразки діаметром 2 см та висотою 0,45–0,5 см. Зразки спечено в повітрі при 1350 °С у режимі повільного набору температури в муфельній печі. Витримка при температурі спікання становила 1,5 год. Охолодження зразків проведено разом з піччю. Відносна щільність зразків після спікання змінювалась у складу  $Zr(3Y)$  від 0,91 до 0,94;  $Zr(3Y_2Ce)$  від 0,9 до 0,95,  $Zr(2,5Y_5Ce)$  від 0,92 до 0,96,  $Zr(2Y_8Ce)$  від 0,92 до 0,97, та складу  $Zr(12Ce)$  від 0,92 до 0,98. Слід зазначити, що менша щільність зафіксована у зразках, одержаних з порошків після обробки при 700 °С.

Випробування для дослідження низькотемпературної фазової стабільності композитів з порошків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  проведено в автоклаві, який використано при одержанні вихідних гідротермальних порошків. Для вивчення стабільності фазового складу зразки у лабораторній чашці з дистильованою водою розміщали в автоклаві. Нагрів автоклаву здійснювали у сушильній шафі. При досягненні у шафі температури 140 °С, відлік часу експерименту розпочинали через 4 години. Попередня витримка автоклаву у шафі необхідна для вирівнювання температурного градієнту за об'ємом автоклаву. Після закінчення експерименту зразки охолоджували разом з автоклавом. Визначення стабільності фазового складу композитів після спікання та після обробки у автоклаві проведено за результатами РФА. Критерій оцінки – відсутність або присутність у невеликій кількості (до 5%)  $M-ZrO_2$  на рентгенограмах зразків після прискореного старіння. (Розділ 2, підрозділ 2.3.6).

В процесі дослідження використано дві термообробки зразків зі всіх порошків в гідротермальних умовах. Перший термін витримки становив 7 годин. Після дослідження зразки повторно обробили в гідротермальних умовах 7 годин, тобто другий термін витримки становив 14 годин.

#### 4.2. Визначення низькотемпературної фазової стабільності дослідних зразків методом рентгенофазового аналізу

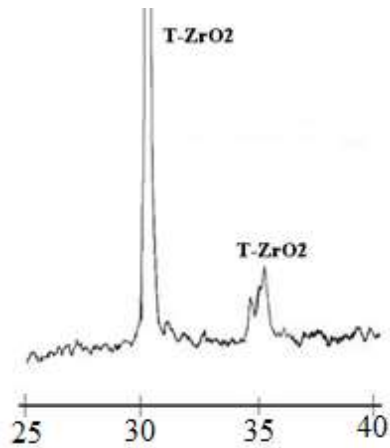
Рентгенограми зразків після спікання представлено на рис.4.1. Видно, що після спікання при 1350 °С у зразках утворився виключно Т-ZrO<sub>2</sub>.

Рентгенограми зразків після першої обробки в гідротермальних умовах представлено на рис. 4.2, а розрахунки співвідношення Т-ZrO<sub>2</sub> та М-ZrO<sub>2</sub> у зразках приведено у Таблиці 4. 1.

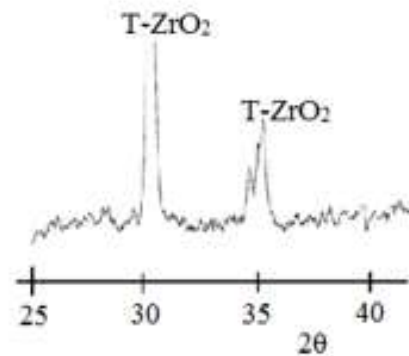
Таблиця 4.1 – Зміна фазового складу зразків складів Zr(3Y), Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce) та Zr(12Ce) після прискореного старіння (7 год)

Температура термічної обробки вихідного порошку, °С	Фазовий склад зразків, %									
	Zr(3Y)		Zr(3Y2Ce)		Zr(2,5Y5Ce)		Zr(2Y8Ce)		Zr(12Ce)	
	T-ZrO <sub>2</sub>	M-ZrO <sub>2</sub>	T-ZrO <sub>2</sub>	M-ZrO <sub>2</sub>	T-ZrO <sub>2</sub>	M-ZrO <sub>2</sub>	T-ZrO <sub>2</sub>	M-ZrO <sub>2</sub>	T-ZrO <sub>2</sub>	M-ZrO <sub>2</sub>
700	57	43	62	38	98	2	100	-	100	-
850	58	42	80	20	86	14	100	-	100	-

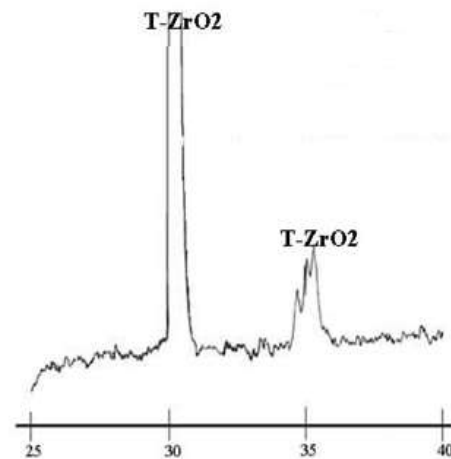
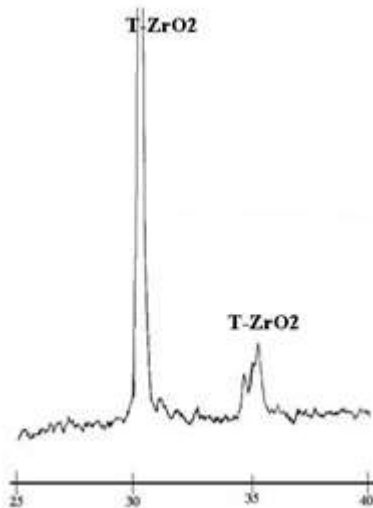
Температура термічної обробки  
вихідного порошку 700 °С



Температура термічної обробки  
вихідного порошку 850 °С

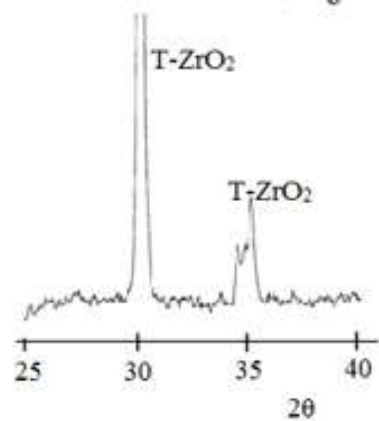
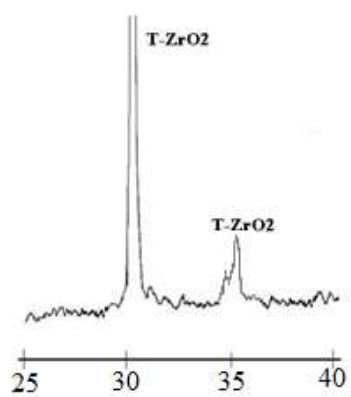


$\alpha$ -Zr(3Y)

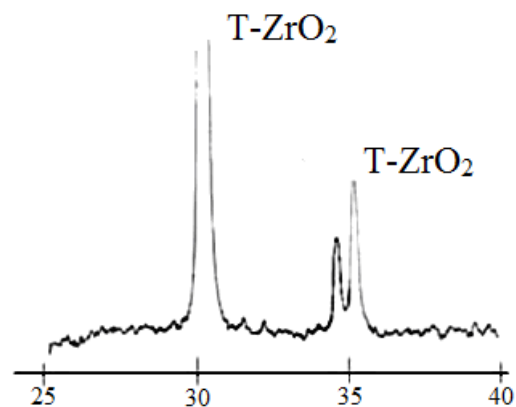
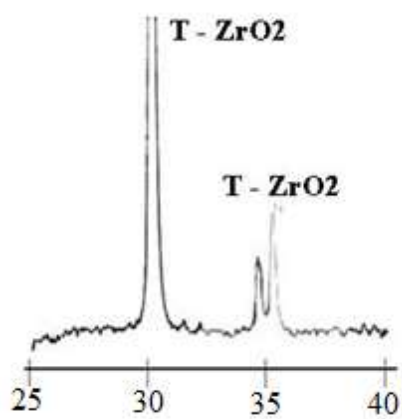


$\beta$ -Zr(3Y2Ce)

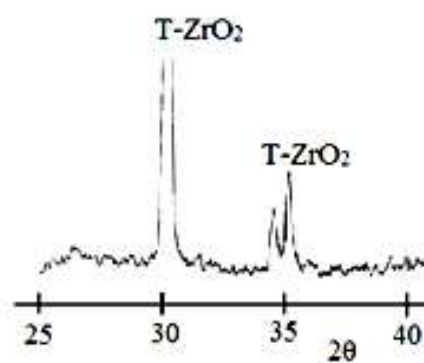
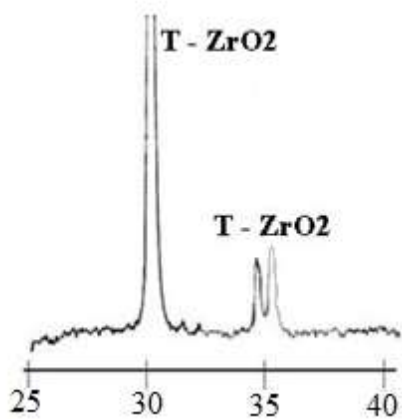
Рисунок 4.1 – Рентгенограми композитів з нанокристалічних порошків  $\alpha$ -Zr(3Y),  $\beta$ -Zr(3Y2Ce),  $\epsilon$ -Zr(2,5Y5Ce),  $\zeta$ -Zr(2Y8Ce),  $\delta$ -Zr(12Ce) після спікання при 1350 °С



$\epsilon$ -Zr(2,5Y5Ce)



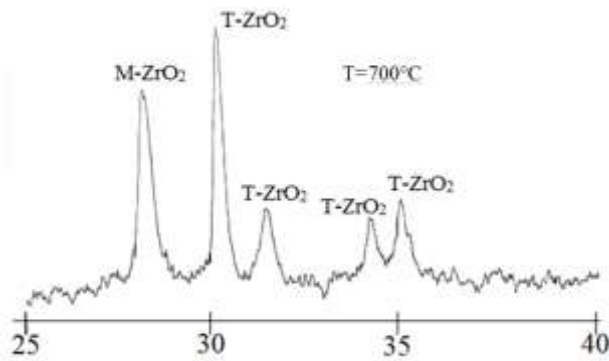
$\zeta$ -Zr(2Y8Ce)



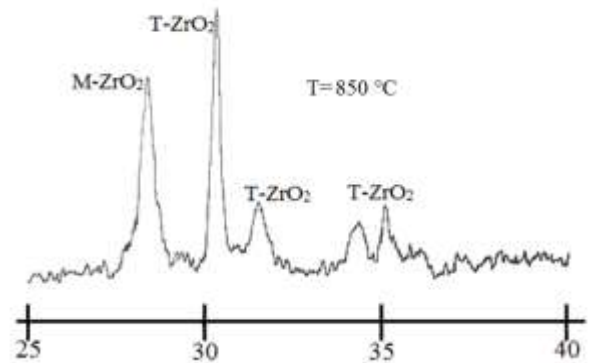
$\delta$ -Zr(12Ce)

Рисунок 4.1, аркуш 2

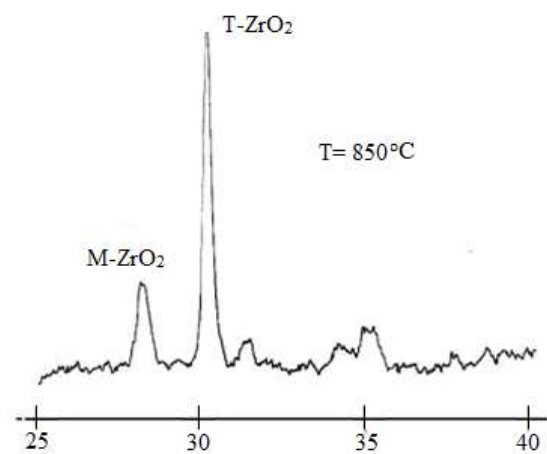
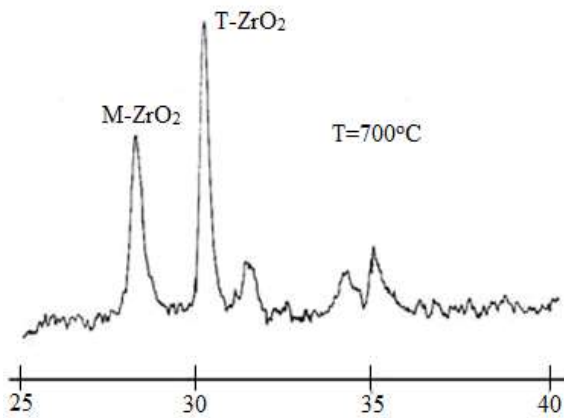
Температура термічної обробки  
вихідного порошку 700 °С



Температура термічної обробки  
вихідного порошку 850 °С

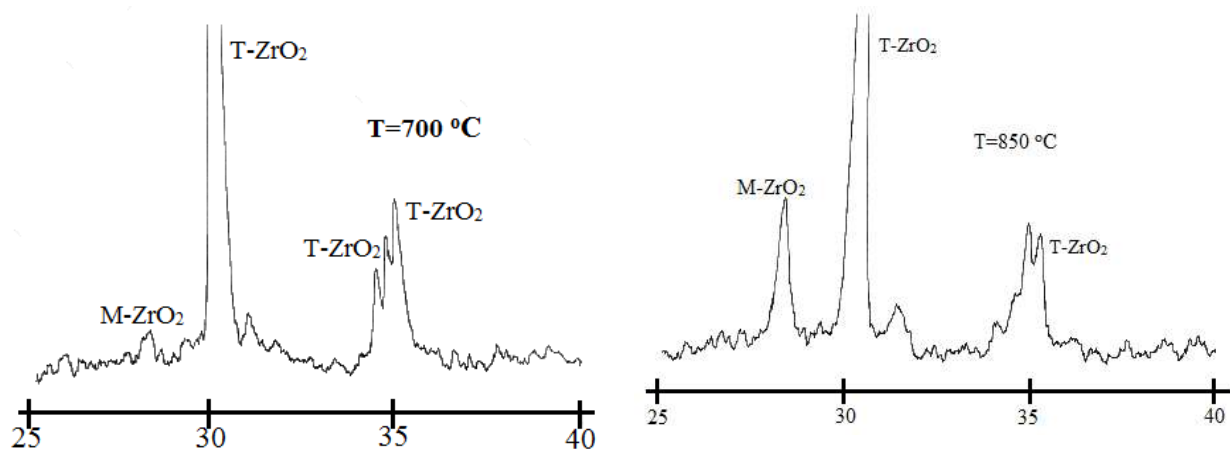


*a*-Zr(3Y)

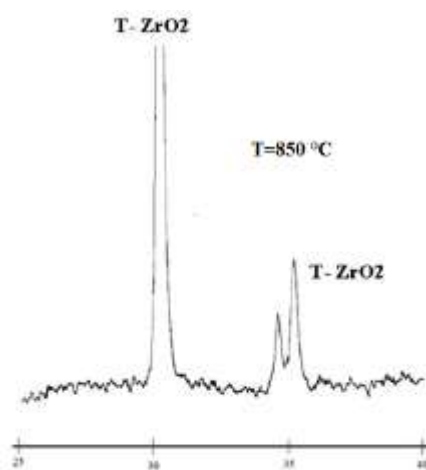
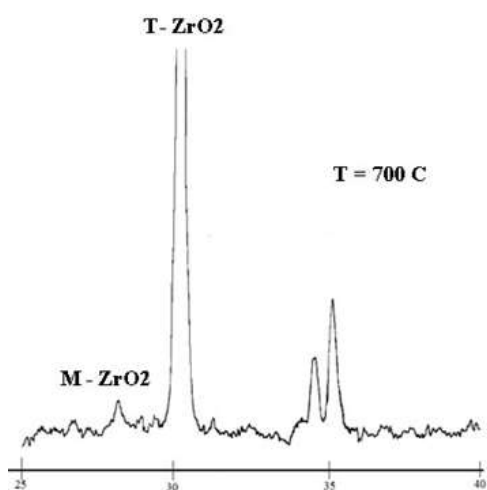


*б*-Zr(3Y2Ce)

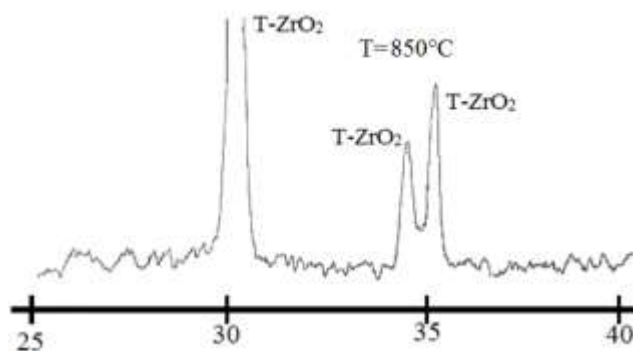
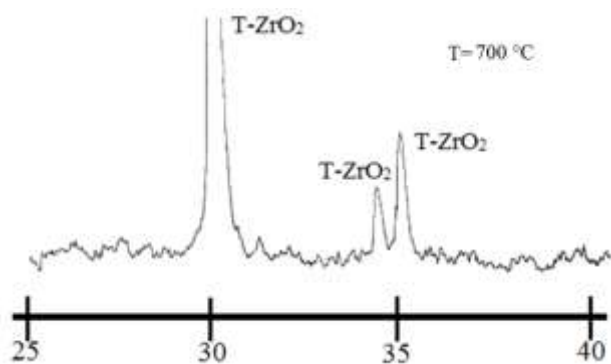
Рисунок 4.2 – Рентгенограми зразків *a*-Zr(3Y), *б*-Zr(3Y2Ce), *в*-Zr(2,5Y5Ce), *г*-Zr(2Y8Ce), *д*-Zr(12Ce) після першої обробки в гідротермальних умовах



$\epsilon$ -Zr(2,5Y5Ce)



$\epsilon$ -Zr(2Y8Ce)



$\delta$ -Zr(12Ce)

Рисунок 4.2, аркуш 2

Видно (рис. 4.2), що після першої гідротермальної обробки фазове перетворення  $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$  відбулося в трьох зразках, а саме складу  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ . На кількість  $M\text{-ZrO}_2$ , що утворився, впливає температура термічної обробки вихідних порошків. В Таблиці 4.1 видно, що в зразках з порошків, оброблених при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , спікання яких супроводжується фазовим перетворенням  $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ , утворюється більше  $M\text{-ZrO}_2$ .

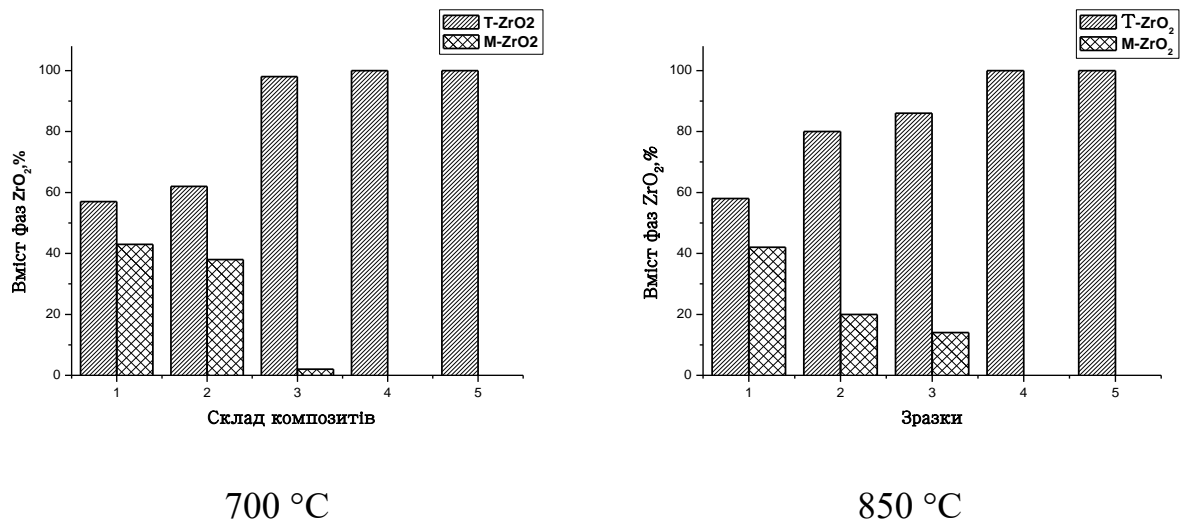


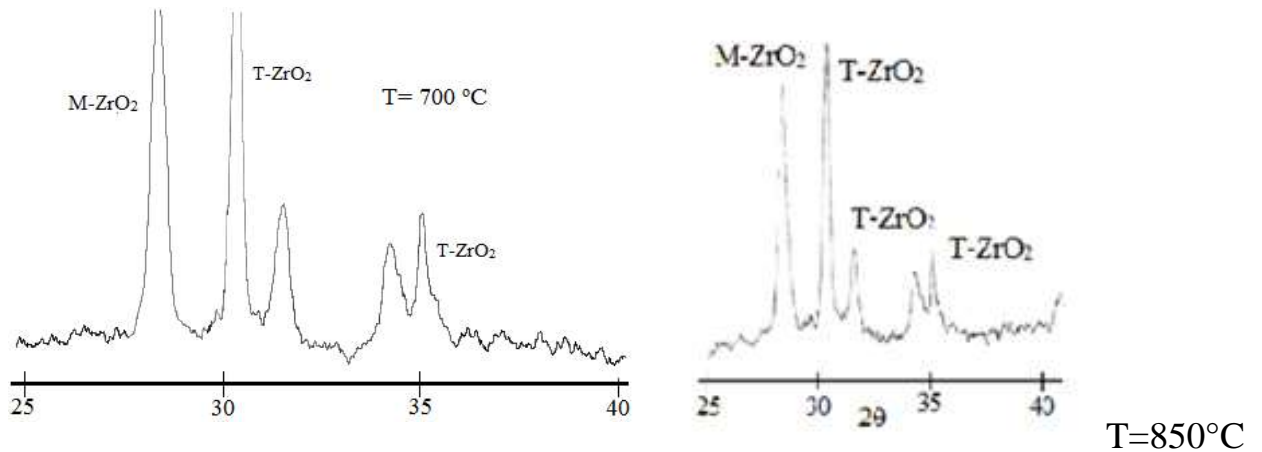
Рисунок 4.3 – Розподіл фаз в зразках  $Zr(3Y)$  (1),  $Zr(3Y_2Ce)$  (2),  $Zr(2,5Y_5Ce)$  (3),  $Zr(2Y_8Ce)$  (4) та  $Zr(12Ce)$  (5) після першої обробки в гідротермальних умовах

На гістограмах, які побудовано за даними Таблиці 4.1 та представлено на рис. 4.3 видно, що температура термічної обробки вихідних порошків впливає на кількість фази  $M\text{-ZrO}_2$ , що утворюється в гідротермальних умовах. Для зразку  $Zr(3Y)$  вміст фази  $M\text{-ZrO}_2$  практично не залежить від температури термічної обробки вихідного порошку та становить  $43 - 42\%$ . В зразку  $Zr(3Y_2Ce)$  при збільшенні температури обробки порошку з  $700$  до  $850\text{ }^\circ\text{C}$  вміст  $M\text{-ZrO}_2$  зменшується вдвічі, а в зразку  $Zr(2,5Y_5Ce)$  навпаки – збільшується майже в 7 разів. В зразках  $Zr(2Y_8Ce)$  та  $Zr(12Ce)$  після першої обробки в автоклаві фази  $M\text{-ZrO}_2$  не ідентифіковано. Вірогідно, вказані особливості пов'язані з особливостями утворення мікроструктури двох масштабів в спечених зразках (рис. 4.2, рис.4.3) та співвідношенням  $Y_2O_3$  і

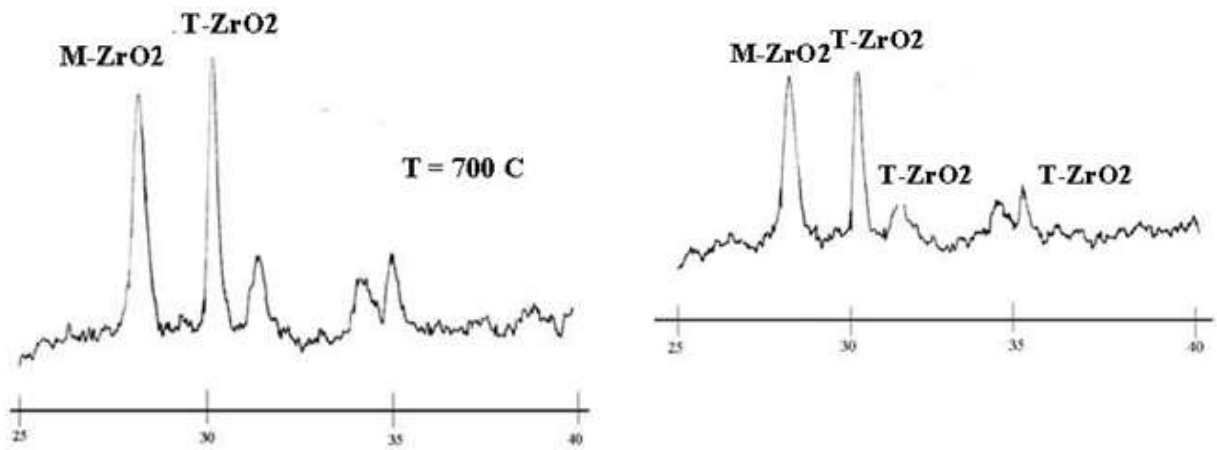


CeO<sub>2</sub> в твердому розчині на основі ZrO<sub>2</sub>. Високою фазовою стабільністю після першої обробки в гідротермальних умовах характеризуються зразки Zr(2Y8Ce) та Zr(12Ce), не зважаючи на те, що спікання зразку Zr(12Ce) в обох випадках супроводжується фазовими перетвореннями.

Зміна фазового складу зразків після повторної обробки в гідротермальних умовах представлено на рис. 4.4, рис. 4.5 та в Таблиці 4.2.



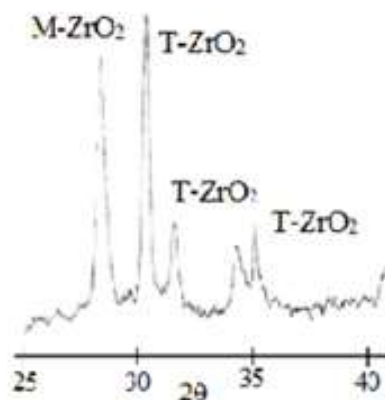
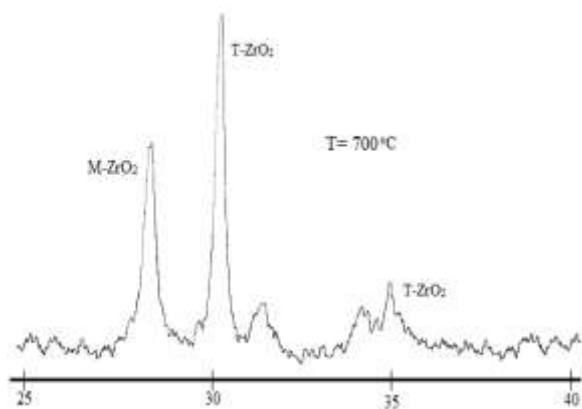
*a*-Zr(3Y)



T=850 °C

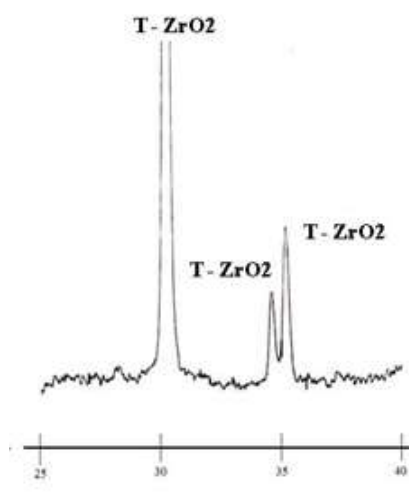
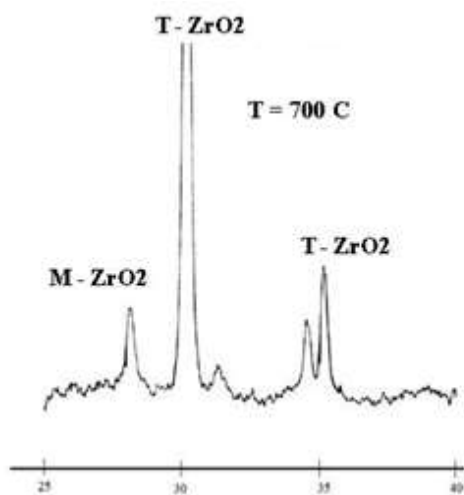
*b*-Zr(3Y<sub>2</sub>Ce)

Рисунок 4.4 – Рентгенограми зразків *a*-Zr(3Y), *b*-Zr(3Y<sub>2</sub>Ce), *в*-Zr(2,5Y5Ce), *г*-Zr(2Y8Ce), *д*-Zr(12Ce) після другої обробки в гідротермальних умовах.

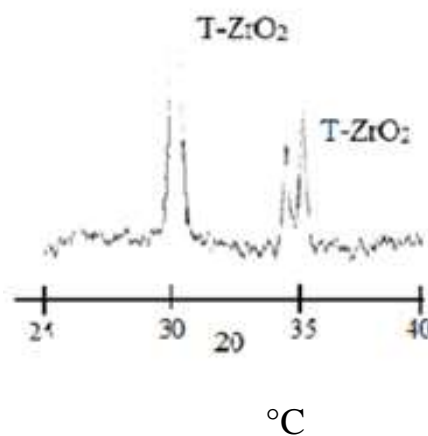
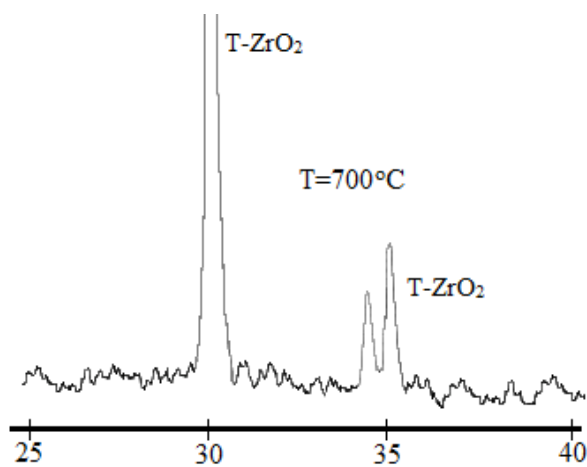


T=850°

C

 $\epsilon$ -Zr(2,5Y5Ce)

T=850°C

 $\zeta$ -Zr(2Y8Ce)

T=850

°C

 $\delta$ -Zr(12Ce)

Рисунок 4.4, аркуш 2

Таблиця 4.2 – Зміна фазового складу зразків Zr(3Y), Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce) та Zr(12Ce) після прискореного старіння (14 год).

Температура термічної обробки вихідного порошку °С	Фазовий склад зразків, %									
	Zr(3Y)		Zr(3Y2Ce)		Zr(2,5Y5Ce)		Zr(2Y8Ce)		Zr(12Ce)	
	T-ZrO <sub>2</sub>	M-ZrO <sub>2</sub>	T-ZrO <sub>2</sub>	M-ZrO <sub>2</sub>	T-ZrO <sub>2</sub>	M-ZrO <sub>2</sub>	T-ZrO <sub>2</sub>	M-ZrO <sub>2</sub>	T-ZrO <sub>2</sub>	M-ZrO <sub>2</sub>
700	57	43	46	54	63	37	92	8	100	0
850	54	46	52	48	61	39	99	1	100	0

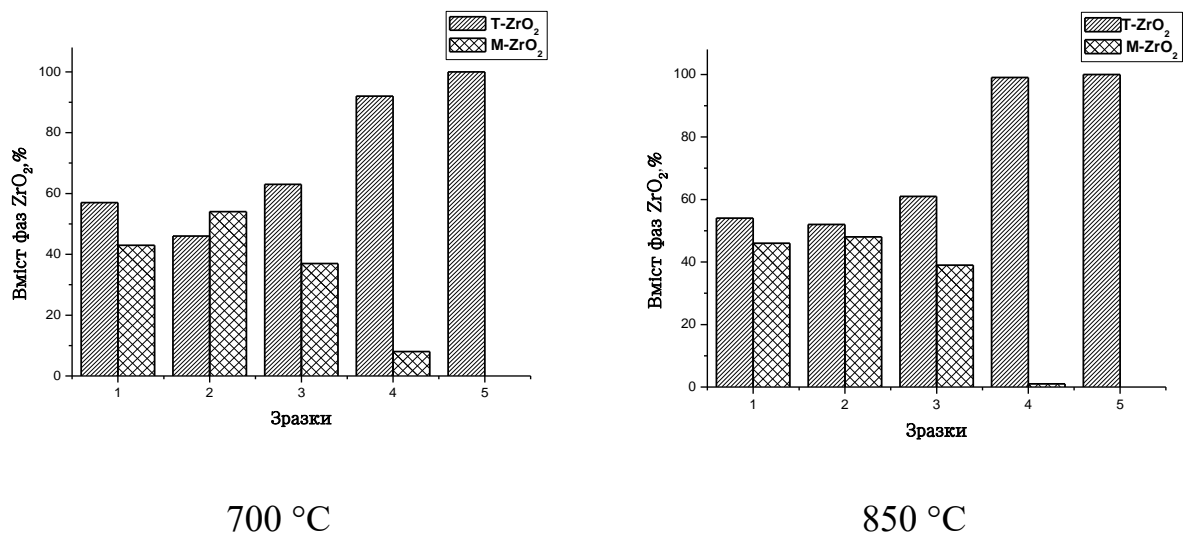


Рисунок 4.5 – Розподіл фаз в зразках Zr(3Y) (1), Zr(3Y2Ce) (2), Zr(2,5Y5Ce) (3), Zr(2Y8Ce) (4) та Zr(12Ce) (5) після другої обробки в гідротермальних умовах.

Після другої обробки зразків в гідротермальних умовах майже нівелюється вплив температури термічної обробки вихідних порошків на кількість фази M-ZrO<sub>2</sub>, що утворюється в зразках Zr(3Y) та Zr(2,5Y5Ce). Крім того, порівняння даних, представлених на рис. 4.3 та рис. 4.5 показує, що в зразку Zr(3Y) кількість M-ZrO<sub>2</sub> несуттєво збільшується після повторної

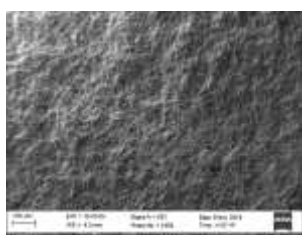
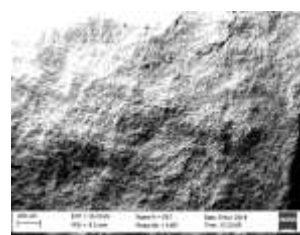
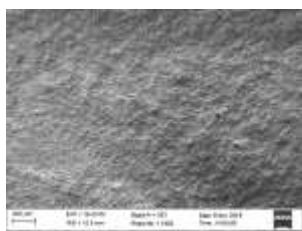
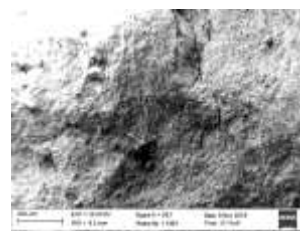
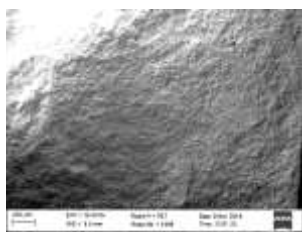
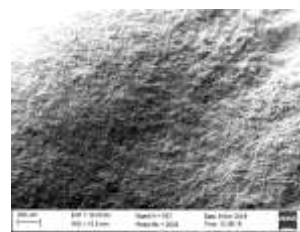
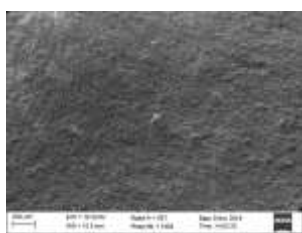
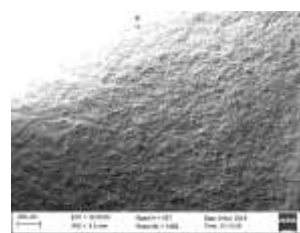
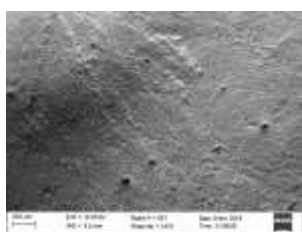
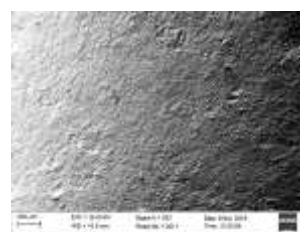
обробки. В зразках  $Zr(3Y_2Ce)$  спостерігаються незначні перевищення кількості однієї фази над іншою. Після обробки вихідного порошку при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  перевищує  $M-ZrO_2$ , а після  $850\text{ }^\circ\text{C}$  –  $T-ZrO_2$ . В зразках  $Zr(2Y_8Ce)$  8% фази  $M-ZrO_2$  з'являється після термічної обробки порошку при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  та 1% - після  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , але ця кількість не перевищує допустиме значення. Зразки  $Zr(12Ce)$ , показують високу фазову стабільність, оскільки в їх складі фази  $M-ZrO_2$  не виявлено.

#### 4.3 Дослідження впливу прискореного старіння на мікроструктуру та властивості композитів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$

Фрактограми зразків після спікання та другого старіння представлено на рис. 4.6. Після першого терміну витримки в автоклаві (7 год) візуально ніяких змін у формі та розміру зразків не було помітно. Тріщин, відколів та будь-яких інших поверхневих дефектів теж не зафіксовано. Слід зазначити, що фрактограми зразків після першого старіння ідентичні спеченим зразкам.

Після проведення другої обробки в гідротермальних умовах, зразки всіх складів зазнали незначної зміни у зовнішньому вигляді, в матеріалах складу  $Zr(3Y)$  та  $Zr(3Y_2Ce)$  навидь утворились невеликі тріщини та виїмки, а за розмірами зразки всіх складів майже не змінились.

Видно, що у зразках  $Zr(3Y)$  (рис. 4.6,а ) та  $Zr(3Y_2Ce)$  (рис. 4.6, б) після спікання сформувалась досить гомогенна мікроструктура, а у зразках  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$ ,  $Zr(12Ce)$  на певних ділянках утворилась мікроструктура двох масштабів. На рис. 4.6,в у зразку  $Zr(2,5Y_5Ce)$  добре видно утворення витягнутої форми, розміром до 200 мкм, структура якого відрізняється від загальної. В спеченому зразку  $Zr(2Y_8Ce)$  (рис. 4.6, г) присутні утворення витягнутої форми, а в зразку  $Zr(12Ce)$  (рис. 4.6, д) – кулястої. Характер зламів змінюється. На рис. 4.6 а–д добре видно, що при збільшенні в зразках вмісту  $CeO_2$  характер їх зламів наближається до пластичного.

 $a - \text{Zr}(3\text{Y})$  $e - \text{Zr}(3\text{Y})$  $b - \text{Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$  $ж - \text{Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$  $в - \text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$  $з - \text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$  $г - \text{Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$  $и - \text{Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$  $д - \text{Zr}(12\text{Ce})$  $к - \text{Zr}(12\text{Ce})$ 

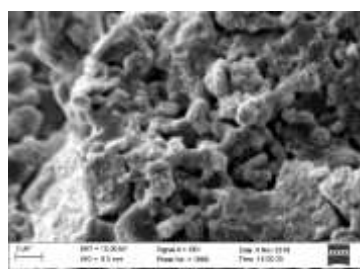
$a, e - \text{Zr}(3\text{Y}); б, ж - \text{Zr}(3\text{Y}2\text{Ce}); в, з - \text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce}); г, и - \text{Zr}(2\text{Y}8\text{Ce});$  та  $д, к - \text{Zr}(12\text{Ce})$

Рисунок 4.6. – Фрактограми зразків після спікання ( $a-d$ ) та другого старіння ( $e-k$ ).

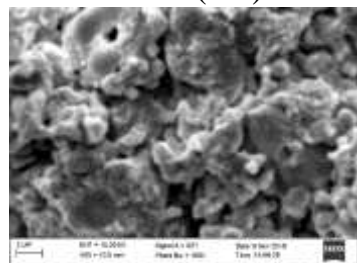
Після другого терміну старіння фрактограми зразків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$  зазнали суттєвих змін (рис. 4.6.) Гомогенний характер зламів порушився, утворились пори та розгалужені тріщини (рис. 4.9,е та рис. 4.9,ж). Структура зразків  $Zr(2,5Y_5Ce)$ ,  $Zr(2Y_8Ce)$  та  $Zr(12Ce)$  практично не зазнала зміни і після другого старіння.

На рис. 4.7 на фрактограмах зламів після спікання чітко видно округлі та продовгуваті частинки, розміром до 2 мкм, які мають різний розмір та товщину. У зразках  $Zr(3Y)$  та  $Zr(2,5Y_5Ce)$  утворилось більше частинок видовженої форми, ніж у решти зразків. (рис. 4.7 а, в). Крім того, у зразку  $Zr(3Y_2Ce)$  утворились крупніші частинки округлі форми, розміром до 4 мкм. Також на фрактограмах ми можемо чітко спостерігати, що зі збільшенням вмісту  $CeO_2$  в ряду  $Zr(3Y) \rightarrow Zr(2,5Y_5Ce) \rightarrow Zr(2Y_8Ce) \rightarrow (12Ce)$ , розмір пор та розмір структурних складових зменшується, виняток становить зразок  $Zr(3Y_2Ce)$ .

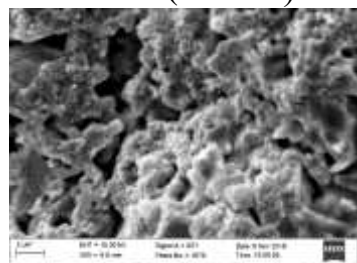
Після другого старіння форма частинок на зламах зразків зберігається (рис. 4.7, е-к), але суттєво збільшується поруватість зразків  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$ ,  $Zr(2,5Y_5Ce)$ . На фрактограмах (рис. 4.7) чітко видно утворення округлих, продовгуватих частинок, які мають різну форму та товщину. У зразках  $Zr(3Y)$ ,  $Zr(3Y_2Ce)$  та  $Zr(2,5Y_5Ce)$  ці частинки більші за розмірами та більш видовженої форми (рис. 4.7 е-з), ніж в решти зразках, там вони більш округлі, та більш щільно розташовані один від одного. Також на фрактограмах ми можемо чітко спостерігати, що зі збільшенням вмісту  $CeO_2$ , розмір пор зменшується, та зменшується розмір структурної складової.



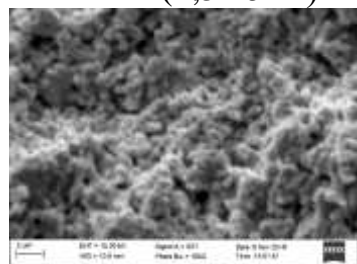
а – Zr(3Y)



б – Zr(3Y2Ce)



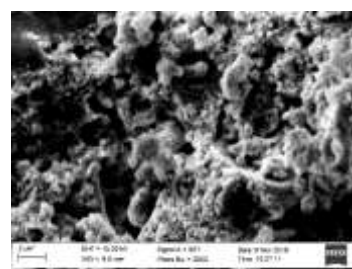
в – Zr(2,5Y5Ce)



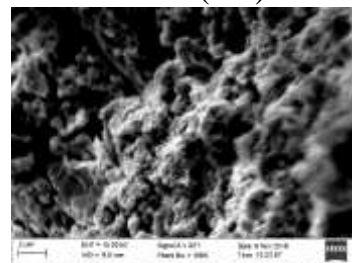
г – Zr(2Y8Ce)



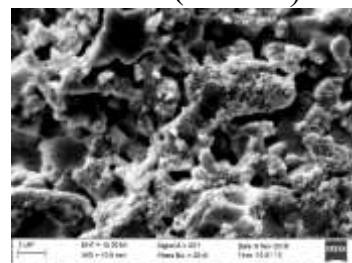
д – Zr(12Ce)



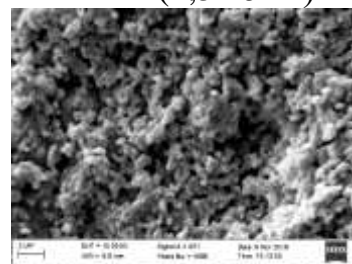
е – Zr(3Y)



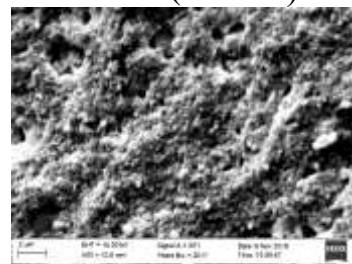
ж – Zr(3Y2Ce)



з – Zr(2,5Y5Ce)



и – Zr(2Y8Ce)



к – Zr(12Ce)

а, е – Zr(3Y); б, ж – Zr(3Y2Ce); в, з – Zr(2,5Y5Ce); г, и – Zr(2Y8Ce); та д, к – Zr(12Ce)

Рисунок 4. 7. – Фрагменти фрактограм зразків після спікання (а–д) та другого старіння в гнідротермальних умовах (е–к).

В Розділі 1 зазначено, що продемонстрована фундаментальна роль внутрішніх напружень в процесі низькотемпературної деградації властивостей матеріалів на основі  $ZrO_2$ . Старіння пояснюють утворенням зав'язків  $Zr-OH$  на поверхні, що призводить до накопичення енергії деформації і, отже, до фазового перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  або накопиченням напружень в результаті міграції  $OH^-$  на поверхні і в кристалічній решітці.

Тверді розчини на основі  $ZrO_2$  – це тверді розчини заміщення. При сумісній стабілізації  $ZrO_2$  оксидами ітрію та церію фазові перетворення контролюють як наявність кисневих вакансій так і заміщення катіонів  $Zr^{4+}$  катіонами більшого розміру, що супроводжується відповідним збільшенням параметрів решітки та виникненням напружень.

Доведено, що групи  $OH^-$  проникають в ґратку  $ZrO_2$  в процесі витримки у вологому середовищі. Припускають, що кисень заповнює кисневі вакансії, а іони водню розміщуються в прилеглих міжвузлах. В  $Y-TZP$  наявність численних кисневих вакансій, підвищує швидкість дифузії води в більшій мірі, ніж в  $Ce-TZP$   $ZrO_2$ . Це обумовлює підвищення стійкості до старіння при збільшенні вмісту  $CeO_2$  в твердому розчині  $ZrO_2$  при сумісній стабілізації оксидами ітрію та церію.

Вимірювання твердості матеріалів після спікання проводили за допомогою твердоміру Falcon 509 (виробництво Нідерланди Голландії з навантаженням на індентер 300 N (30 кг). Твердість розраховували за формулою  $HV = 1,854 * P / d^2$ , де  $P$  - навантаження на індентор, Н;  $d$  - діагональ відбитка, м;  $HV$  - твердість по Віккерсу, Па. Критичний коефіцієнт в'язкості руйнування ( $K_{1c}$ ) розраховано згідно методикам, описаним в [175,176] Твердість по Віккерсу та  $K_{1c}$  одержаних матеріалів приведено в Таблиці 4.1.

Проведені дослідження показали ефективність використання складів  $Zr(2Y8Ce)$  та  $Zr(12Ce)$  для створення матеріалів з підвищеною стабільністю до низькотемпературної деградації властивостей .



Таблиця 4.1 Зміна твердості по Вікерсу та критичного коефіцієнту в'язкості руйнування ( $K_{Ic}$ ) зразків складів Zr(3Y), Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce) та Zr(12Ce) після спікання.

Зразки		HV <sub>300N</sub> , ГПа		K <sub>Ic</sub> , МПа м <sup>0,5</sup>	
		700, °C	850, °C	700, °C	850, °C
Zr(3Y)	Спікання	9,79	10,46	6,91	6,42
	II старіння	-	-	-	-
Zr(3Y2Ce)	Спікання	8,63	8,56	7,58	7,97
	II старіння	-	-	-	-
Zr(2,5Y5Ce)	Спікання	7,11	6,56	8,33	7,96
	II старіння	6,83	5,77	9,03	8,44
Zr(2Y8Ce)	Спікання	5,5/	6,24/	8,68	8,35
	II старіння	2,95	3,1	8,14	8,36
Zr(12Ce)	Спікання	5,89	5,35	8,85	8,94
	II старіння	9,96	10,42	6,96	7,25

#### 4.4. Висновки до розділу

Проведено дослідження стійкості до низькотемпературної деградації властивості «старіння» композитів одержаних порошків, що термічно оброблені за різних умов. Встановлено збереження 100 % T-ZrO<sub>2</sub> в композитах складу (мол %) : 90ZrO<sub>2</sub>-2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8CeO<sub>2</sub> та 88ZrO<sub>2</sub>-2CeO<sub>2</sub>, що вказує на їх підвищену стійкість до старіння. Встановлено, що оптимальна температура термічної обробки вихідних порошків – 850 °C. Визначено, що порошки складу (мол %): 90ZrO<sub>2</sub>-2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8CeO<sub>2</sub> та 88ZrO<sub>2</sub>-2CeO<sub>2</sub>, перспективні для створення керамічного шару двокомпонентної головки тазостегнового суглобу.

## РОЗДІЛ 5

### СТВОРЕННЯ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , ЯКІ МАЮТЬ ПІДВИЩЕНУ ФАЗОВУ СТАБІЛЬНІСТЬ ДО ПРОЦЕСУ „СТАРІННЯ” У ВОЛОГИХ СЕРЕДОВИЩАХ ДЛЯ РОЗРОБКИ ДВОКОМПОНЕНТНОЇ ГОЛОВКИ ТОТАЛЬНОГО ЕНДОПРОТЕЗУ ТАЗОСТЕГНОВОГО СУГЛОБУ НОВОГО ПОКОЛІННЯ

#### 5.1. Методи модифікація поверхні металевих імплантатів

Проблема ендопротезування суглобів в даний час знаходиться на досить високому рівні рішення, а нові розробки присвячено зниженню інвазивності, вдосконаленню технології операції та матеріалів для ендопротезування [176–177]. На удосконалення поверхонь імплантатів до такого рівня, щоб вони могли модулювати і контролювати реакцію з оточуючими живими тканинами спрямована модифікація поверхні медичних імплантатів різноманітними методами. Ефективним підходом для цього є покриття поверхні металевого імплантату відповідним матеріалом. Адгезія, склад і товщина покриття залежать від способу нанесення [178–179]. Для захисту металевого імплантату від корозійно-активного біологічного середовища і для кращої адаптації кісткових тканин до чужорідного тіла оптимальним варіантом є створення оксидних композиційних біоінертних або біоактивних (в разі присутності в них гідроксилапатита кальцію, фосфатів, антибіотиків і т. д.) шарів на поверхні титановмісних матеріалів [180]

На сьогодні в ендопротезуванні кульшового суглоба разом з керамічними головками з  $Al_2O_3$  широко використовуються керамічні головки з твердого розчину на основі  $ZrO_2$  ( $ZrO_2$ , стабілізований 3 мол.%  $Y_2O_3$  (YSZ), який не поступається  $Al_2O_3$  за біоінертністю та біосумісністю, а за механічними властивостями та тріщиностійкістю значно перевищує його. Це особливо важливо для керамічних головок, які в більшості випадків фіксуються на ніжці ендопротеза за рахунок тугої конусної посадки,

унаслідок чого в головці створюються значні розтягуючі напруги. Щорічно в Європі близько 25%, а в США близько 8% операцій ендопротезування кульшового суглоба виконуються із застосуванням керамічних головок з діоксиду цирконію. Кераміка на основі  $ZrO_2$  відрізняється: підвищеними фізико-механічними характеристиками; високою чистотою й густиною; гомогенністю хімічного та фазового складу; малим розміром зерна і в даний час використовується для створення імплантатів різного призначення [181–183]. Проте при застосуванні кераміки з тетрагонального твердого розчину на основі  $ZrO_2$ , незважаючи на високу хімічну стійкість й інертність, слід урахувувати ефект “старіння” (низькотемпературної деградації властивостей), що виникає в результаті впливу навколишнього середовища на її фізико-хімічні властивості [181].

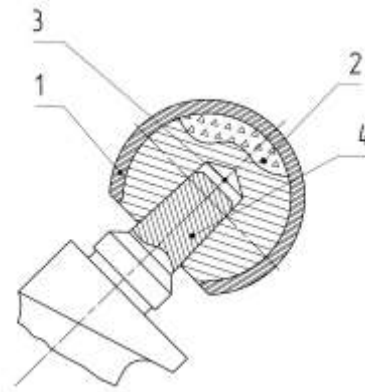
Біоінертні покриття з  $ZrO_2$ , що характеризуються найвищою корозійною зносостійкістю, отримано на сплаві Zr-2,5 мас. % Nb [184]. В [185] показано, що поверхнева модифікація титанових імплантатів шляхом нанесення покриття з діоксиду цирконію, стабілізованого  $Y_2O_3$  (YSZ), може стати перспективним матеріалом для біомедичних застосувань. Запобігання первинної бактеріальної адгезії на металевих імплантатах є важливим завданням, щоб уникнути виділення секреції позаклітинного матриксу (біоплівки) з бактерій, стійких до антибактеріальних агентів. Щоб подолати цю проблему, в [186] запропоновано використовувати композиційні покриття Ag- $ZrO_2$ , які характеризуються високою активністю.

У зв'язку з розширенням показань до операцій для тотального ендопротезування кульшового суглоба важливим є вдосконалення конструкцій штучних суглобів. До теперішнього часу розроблений широкий спектр ендопротезів тазостегнового суглоба (більше 800). Однак не всі з них підтвердили свою ефективність. Саме тому тривають інтенсивні наукові пошуки і прикладні розробки, спрямовані на вдосконалення конструкції і матеріалів імплантатів, а також методів оперативного втручання і профілактики післяопераційних ускладнень [176].

Сучасні безцементні ендопротези кульшового суглоба складаються з трьох основних компонентів: стегнового і ацетабулярного, з'єднаних шарніром. Функціональне завдання ацетабулярного і стегнового компонентів складається з міцної фіксації кістки і закріпленні в них шарнірного з'єднання, що в цілому повинно забезпечити функціональну цілісність суглоба, який вони заміщають. Найбільш проблемним з точки зору поєднання міцності, трибологічних і біологічних характеристик є третій компонент ендопротеза кульшового суглоба – шарнірне з'єднання. На даний момент матеріал, що задовольняє всім необхідним вимогам з точки зору відповідності і біомеханіки і біосумісності для виготовлення пари тертя, не існує [176].

У світовій медичній практиці в даний час існує багато різних конструкцій тотальних ендопротезів кульшового суглоба (ЕТБС), застосування яких обумовлено певними клінічними показаннями. Вони розрізняються як за методом фіксації (цементні і безцементні) так і по клінічній частоті застосування (первинне і ревізійне протезування). Але всі вони представляють собою модульну конструкцію штучного сферичного суглоба, до складу якого входять, як правило, ніжка ендопротеза, поєднана зі сферичною голівкою за допомогою конічної шийки, і вертлужна чашка, в свою чергу, складається з декількох компонентів, що включають вставку. При цьому головка і вставка є пара тертя, яку можна розділити на дві групи по характеристикам твердості застосування в ній матеріалів. Перша – це тверда головка (з металу або кераміки) і м'яка вставка з поліетилену надвисокої молекулярної маси (UHMWPE), а друга – це тверді головка і вставка (з металу, кераміки, або монокристала сапфіра). Двоелементна конструкція головки тотального ендопротеза кульшового суглоба, що володіє властивостями металу в поєднанні з шийкою ніжки ендопротеза і кераміки на несучій поверхні пари тертя запропонована в [187].

Запропонована і запатентована конструкція головки, що складається з двох елементів – зовнішнього і внутрішнього (рис. 5.1). Зовнішній елемент 1 виконаний порожнистим з кераміки на основі  $Al_2O_3$  або  $ZrO_2$  та його



1 – зовнішній керамічний елемент; 2 – внутрішній елемент; 3 – конічний отвір; 4 – шийка ніжки ендопротеза.

Рисунок 5.1 – Конструкція головки, що складається з двох елементів, зовнішнього і внутрішнього [187].

зовнішня поверхня має сферичну опуклу форму, а внутрішня порожнина може мати будь-яку зручну для технологічного процесу виробництва форму. На рис. 5.1, наприклад, вона показана як близька до сферичної форми. При цьому ця поверхня повинна мати грубу обробку для необхідної адгезії з внутрішнім елементом 2, який представляє собою металеву основу з виконаним в ньому конічним отвором 3. Металом для внутрішнього елемента може служити титановий сплав ВТ-1-0, як найбільш чистий сплав і біосумісний з аутоімунною системою організму. Конічний отвір служить для надійного з'єднання з шийкою ніжки ендопротеза 4 і має розміри конусів Морзе, що традиційно використовують при виготовленні ендопротезів (16/14 або 14/12 на довжині 1 дюйма). Товщина шару кераміки повинна визначатися достатній його міцністю і твердістю при роботі як з поліетиленовою вставкою, так і з керамічною.

Переваги зазначеної конструкції головки складаються в тому, що товщина шару кераміки має достатню величину, що забезпечує їй необхідну міцність і жорсткість при існуючих навантаженнях, що впливають на суглоб.

Наявність металевої підкладки усуває виникнення руйнівних розтягувань деформацій і напружень в керамічному шарі, навіть при дії динамічних навантажень, за рахунок присутності в даній конструкції конічного напруженого отвору. Крім того, титановий сплав ВТ-1-0 має питому вагу майже в 2 рази нижче кераміки на основі  $ZrO_2$ , що сприяє зниженню маси головки. Разом з тим, завдяки однорідному матеріалу підкладки головки і шийки ніжки, яка теж виготовляється з титанового сплаву ВТ-1-0, між ними відсутня електролітична пара в умовах агресивного середовища організму, що, практично, усуває виникнення фреттинг–корозії між шийкою і головкою, яка призводить до додаткового джерела появи частинок зносу [187].

## 5.2. Мікроструктурне проектування біоінертних матеріалів на основі $ZrO_2$ в системі $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$

Наші дослідження показали перспективність створення біоінертних матеріалів в системі  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  [160,188–189]. Встановлено, що стабілізація  $ZrO_2$  в метастабільній тетрагональній фазі подвійним додаванням оксидів ітрію і церію дозволяє підвищити як в'язкість руйнування матеріалу, так і одночасно зменшити негативний вплив вологого середовища на його фазовий склад і характеристики міцності. Тому перспективним напрямком досліджень є застосування нанокристалічних порошків системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  для створення покриттів на металевих імплантатах.

Визначено що, оптимальне мікроструктурне проектування біоінертних матеріалів на основі  $ZrO_2$  в системі  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  базується на трьох основних аспектах: використання нанокристалічного порошку на основі  $ZrO_2$ , стабілізованого оксидами церію та ітрію; отримання регулярної мікроструктури заготовки із цих порошків; спікання заготовки при зниженій ( $\approx 1300$  °C) температурі, для забезпечення дрібнозернистої структури головок. Внаслідок

цього одержують високощільну однорідну та дрібнозернисту структуру матеріалу (середній розмір зерен  $\approx 0,2$  мкм) [160].

Для дослідження обрано наступні порошки:

- 95 мол. %  $ZrO_2$  – 3 мол.%  $Y_2O_3$  – 2 мол.%  $CeO_2 \rightarrow Zr(3Y_2Ce)$  ;
- 90 мол. %  $ZrO_2$  – 2 мол.%  $Y_2O_3$  – 8 мол.%  $CeO_2 \rightarrow Zr(2Y_8Ce)$ .

### 5.3. Дослідження покриттів, нанесених методом електронно-променевого осадження з парової фази (EB / PVD)

Вибір методу осадження покриття визначається призначенням, необхідними властивостями покриття, вартістю або швидкістю виробництва, доступними в процесі, обмеженням температури субстрату, однотипністю процесу і його сумісністю з наступною обробкою. Хімічні та фізичні умови під час реакції осадження можуть сильно впливати на отриману мікроструктуру покриття (тобто однокристалічну, полікристалічну, аморфну, епітаксійну) [190].

Вакуумні методи осадження покриттів, що засновані на фізико – хімічних процесах випаровування – конденсації, відрізняються від інших методів прецизійністю, практично необмеженими можливостями керувати структурою та властивостями покриттів. Парова фаза не має обмежень по взаємній розчинності компонентів. Одночасне випаровування декількох металів, сплавів або тугоплавких сполук, змішування їх парових потоків та наступна конденсація дозволяють одержувати різні поєднання властивостей металевих та неметалевих матеріалів, практично недосяжні іншими методами [191].

Електронно-променеве нанесення покриттів методом осадження з парової фази (EB/PVD) пропонує широкі можливості для контролю змін структури і складу конденсованих матеріалів: відносно високі швидкості осадження (до 150 мкм/хв зі швидкістю випаровування  $\sim 10 - 105$  кг/год), отримання щільних покриттів, моніторинг складу, отримання стовпчикової і полікристалічної мікроструктури, низьке забруднення і висока термічна

ефективність. Покриття, отримані методом EB-PVD, зазвичай мають добре оброблені поверхні і однорідну мікроструктуру. Мікроструктуру і склад покриття можна легко змінити, маніпулюючи параметрами процесу і композиціями мішеней. Керамічні покриття (оксиди, карбіди і нітриди) можуть бути обложені при відносно низьких температурах [192–193].

Технологія EB / PVD має сьогодні широке застосування для нанесення термобар'єрних покриттів. Теплозахисні покриття для компонентів авіаційних двигунів наносяться майже виключно за технологією EB / PVD через чудову якість і відтворюваність результатів. Серед різних методів нанесення покриттів у вакуумі, електронно-променевого нанесення покриттів методом осадження з парової фази характеризується використанням сфокусованого потужного електронного променя, який плавить і випаровує як метали, так і кераміку. Висока швидкість осадження дозволяє досягти високої економічної ефективності [194–195].

Технологія EB / PVD застосована для нанесення покриттів з  $ZrO_2$ , стабілізованого  $Y_2O_3$  (YSZ), на металеві імплантати для стоматології. На підставі проведених досліджень зроблено висновок, що поверхнева модифікація вказаних імплантатів покриттям з YSZ перспективна для біомедичного застосування [196–197].

Створення універсального лабораторного та дослідно-промислового електронно-променевого обладнання з різними функціональними можливостями, які в даний час реалізуються на спеціалізованих установках, дозволяє економити час і кошти на розробку нових технологічних процесів. [198–199].



### 5.3.1 Виготовлення дослідних зразків у системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$

Для виготовлення мішеней, що використовують для напилення покриттів, використано порошки  $Zr_2Y_3Ce$  та  $Zr_2Y_8Ce$ , які термічно обробили при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 годин. Після цього порошки було розмелено у шаровому млині у середовищі ізопропілового спирту протягом 8 годин. Використано барабан та розмельні тіла з твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . Одержану суспензію висушено при  $90\text{ }^\circ\text{C}$  на повітрі. Грануляцію одержаних сумішей здійснено з додаванням 5% водяного розчину полівінілового спирту. Заготовки мішеней сформовано на гідравлічному пресі П-125 одновісним двох-стороннім пресуванням при питомому тиску  $500\text{ кг/м}^2$ . Діаметр заготовок – 72 мм, висота – 58 мм, вага – 700 г. Заготовки спечено при  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  у повітрі в муфельній печі протягом 2 годин та охолоджено разом з піччю. Одержано мішені діаметром 68,5 мм, висотою 55 мм, густиною  $3,5\text{ г/см}^3$ .

### 5.3.2 Проведення експериментів по нанесенню керамічних покриттів на металеві зразки та дослідження зразків

На зразки зі сплаву  $Ti-Nb-Si$ ,  $d = 10\text{ мм}$ ,  $h = 12\text{ мм}$ , методом електронно-променевого осадження у вакуумі нанесено двошарове покриття: шар металевого цирконію / керамічний шар. Експеримент здійснено на електронно-променевій установці УЭ-159 ТОВ «НВП «ЕЛТЕХМАШ», м. Вінниця (рис. 5.2). Установа складається з блоку вакуумних камер, конструктивно з'єднаних між собою основною технологічною камерою (рис. 5.2,1) та двома шлюзовими камерами (рис. 5.2, 2). (Праву на рис. 5.2 не показано). Шлюзові камери мають механізми, пристрої та системи, що забезпечують проведення процесу нанесення покриттів на лопатки газових турбін. Основна технологічна камера розділена на камеру гармат (рис. 5.3, позиції 11,12,13,14,15), та тигельний блок (випаровувач), до складу якого входять тиглі (рис. 5.3, позиції 3,4,5).

Три циліндричних тигля випаровувача мають механізми подачі зливків (рис. 5.3, позиції 16,17,18). Вакуумна система установки утворена комплектом паромасляних дифузійних та бустерних насосів, комплектом форвакуумних механічних насосів. Для нагріву деталей та випаровування матеріалів в

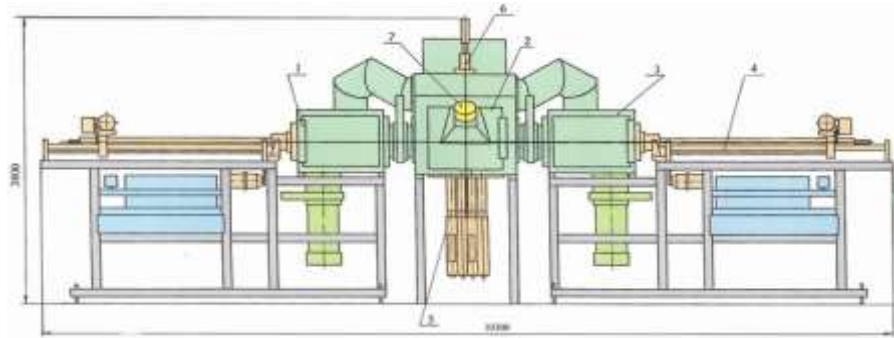


Рисунок 5.2 – Загальний вигляд електронно-променевої установки УЭ-159 для нанесення покриттів

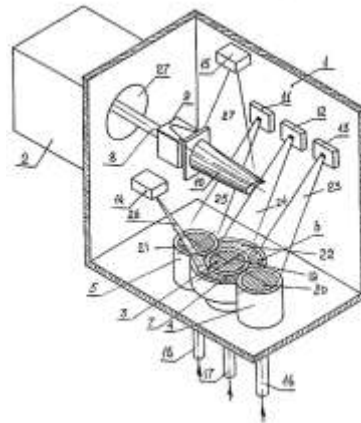


Рисунок 5.3 – Принципова схема технологічного процесу нанесення покриттів в електронно-променевої установці

установці використано плоско-променеві електронні гармати з прямонакальним лінійним термокатодом та електромагнітною системою

відхилення та сканування електронного променю. Кожна електронна гармата підключена до індивідуальних блоків живлення та керування струмом накалу термокатоде та електромагнітною системою відхилення та сканування електронного променю.

Технологічний процес осадження покриття на зразки здійснювався наступним чином. Через робочий люк основної технологічної камери (рис. 5.3, я 1) в мідний водоохолоджуємий тигель (рис. 5.3, 5) поміщали зливки цирконія (рис. 5.3,21) діаметром 68,5 мм, а в тигель (рис. 5.3,3) штабик кераміки (рис. 5.3,19) діаметром 68,5 мм, висотою 55 мм, що мав хімічний склад:  $Zr_2Y_3Ce$  для першого експерименту та  $Zr_2Y_8Ce$  для другого експерименту. При досягненні в робочій камері, а також шлюзовій камері вакууму  $10^{-4}$  мм.рт.ст вмикаються електронні гармати (рис. 5.31,11,12) на режим нагріву і дегазації сплаву зі струмом 0,15-0,2 А.

Після розігріву і дегазації матеріалів відкривається шлюзовий затвор (рис. 5.3,27), вмикається механізм подачі штоку (на рис. 5.3 не показаний) з закріпленим на ньому барабаном (рис. 5.3,10) діаметром 90 мм і довжиною 230 мм, виконаного з жароміцної сітки (рис. 5.4 ), в якому вже розміщено зразки для напилення.



Рисунок 5.4 – Барабан зі зразками для нанесення покриттів

Барабан на маршовій швидкості вводиться в технологічну камеру. Після досягнення заданого положення штоку, спрацьовує кільцевий вмикач, барабану надається швидкість обертання 12 обертів за хвилину та вмикається

електронна гармата (рис. 5.3,15) з розгорткою променю (рис. 5.3,27), необхідна для нагріву зразків. Під час першого експерименту час нагріву становив 5хв, під час другого – 7хв, при однаковому струмі 0,6 А.

При досягненні заданої температури нагріву зразків близько 900°C, підвищували струм на гарматі (рис. 5.3,11) до 1,1 А для першого експерименту з  $Zr_2Y_3Ce$  і до 1,3 А для другого експерименту з  $Zr_2Y_8Ce$ , таким чином здійснюючи випаровування цирконію з рідкої ванни в тиглі і осадження на зразки. При цьому безперервно здійснювався нагрів барабана зі зразками гарматою (рис. 5.3,15). Час випаровування цирконію становив 3 хв для першого експерименту з  $Zr_2Y_3Ce$  і 5 хв для другого з  $Zr_2Y_8Ce$ . Потім вимикали гармату 11 (рис. 5.3,11) і підвищували струм на гарматі 12 (рис. 5.3,12) до 1,1 А для першого експерименту з  $Zr_2Y_3Ce$  і до 1,3 А для другого з  $Zr_2Y_8Ce$ , здійснюючи випаровування кераміки з рідкої ванни в тиглі. По мірі випаровування кераміки з тигля за допомогою механізму подачі зливків (рис. 5.3,17) здійснювали подачу штабіка кераміки (мішені) для безперервної тривалості процесу. Таким чином для першого експерименту витратили 25 мм кераміки складу  $Zr_2Y_3Ce$  при тривалості випаровування 40 хв, а для другого експерименту витратили 32 мм кераміки складу  $Zr_2Y_8Ce$  при тривалості випаровування 47 хв.

Після нанесення покриття деталі доставали із барабану і піддавали дифузійному випалюванню у вакуумній печі при температурі 900°C протягом 1 год. Загальний вигляд зразків представлено на рис. 5.5. Після повторної термічної обробки при 500 °C, 1 година на повітрі, зразки втратили чорний колір (рис. 5.6)

*a**б*

*a* – металевий Zr / Zr(3Y2Ce); *б* – металевий Zr / Zr(2Y8Ce)

Рисунок 5.5 – Загальний вигляд зразків сплаву Ti–Nb–Si після нанесення двошарового покриття методом електронно-променевого осадження та термічної обробки при 900 °С

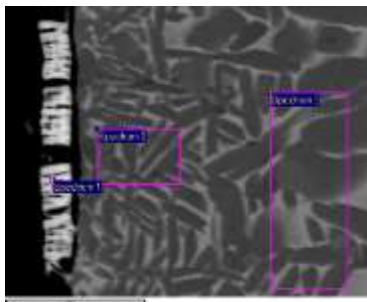
*a**б*

*a* – металевий Zr / Zr(3Y2Ce); *б* – металевий Zr / Zr(2Y8Ce)

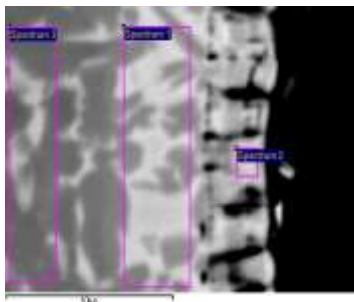
Рисунок 5.6 – Загальний вигляд зразків сплаву Ti–Nb–Si з нанесеними покриттями після повторної термічної обробки при 500 °С

Мікроструктуру та склад одержаних зразків досліджено за допомогою електронного мікроскопу JEM-100 CX та рентгено-спектральної приставки INCA до скануючого електронного мікроскопу CanScan-4. Досліджено як торці, так і бокові сторони зразків.

Мікроструктури та результати хімічного аналізу торців зразка з двошаровим покриттям металевий Zr/Zr(3Y2Ce) представлено на рис. 5.7. Видно, що в покритті сформувалась нещільна стовбчаста структура з паралельним розташуванням окремих стовпчиків. Товщина покриття становить ~ 5 мкм. На боковій поверхні зразка з двошаровим покриттям металевий Zr/Zr(3Y2Ce) (рис. 5.8) сформувалась складніша структура покриття. Видно, що стовпчики на одних ділянках розташовуються хаотично, що сприяє утворенню досить високої поруватості покриття.

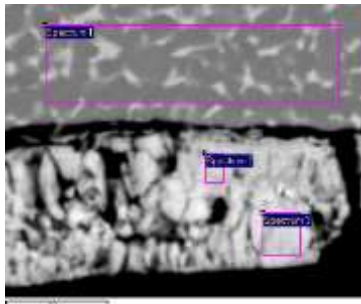


All results in weight %							
	O	Si	Ti	Y	Zr	Nb	Ce
Spectrum1	8,15	1,25	4,81	2,64	77,15		6,02
Spectrum2		1,11	89,06			9,83	
Spectrum3		1,46	88,26			10,28	

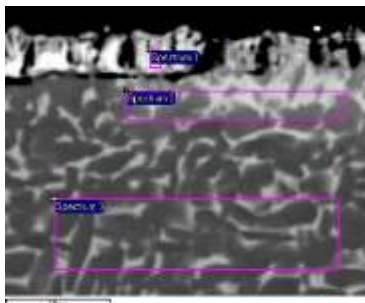


All results in weight %									
	O	Si	Ti	Fe	Cu	Y	Zr	Nb	Ce
Spectrum1		0,79	63,05	0,47	1,38		24,45	9,86	
Spectrum2	13,56	2,85	46,84		1,45	2,42	23,8		8,73
Spectrum3		0,55	90,67					8,78	

Рисунок 5.7 – Мікроструктури та результати хімічного аналізу торців зразка з двошаровим покриттям металевий Zr/Zr(3Y2Ce)



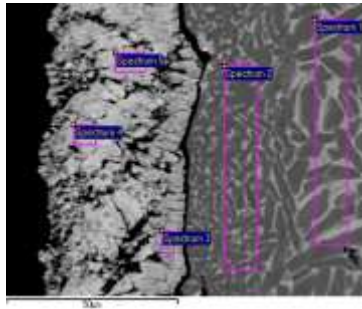
All results in weight %								
	O	Al	Si	Ti	Y	Zr	Nb	Ce
Spectrum 1			1,12	89,16			9,73	
Spectrum 2	22,13	0,52	0,99	0,68	1,43	67,77		6,49
Spectrum 3	24,61	0,45		0,51	1,62	67,77		5,05



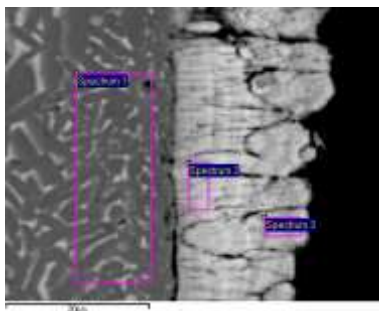
All results in weight %							
	O	Si	Ti	Y	Zr	Nb	Ce
Spectrum 1	6,71	2,33	26,36	3	55,61		5,99
Spectrum 2		1,84	73,03		17,59	7,54	
Spectrum 3		0,96	88,41			10,63	

Рисунок 5.8 – Мікроструктури та результати хімічного аналізу бокової поверхні зразка з двошаровим покриттям металевий Zr/Zr(3Y2Ce)

Мікроструктури торців зразка з двошаровим покриттям металевий Zr / Zr(2Y8Ce) представлено на рис. 5.9. Видно, що у цьому випадку сформувались покриття завтовшки від 15 мкм до 40 мкм. Утворилась стовбчасто-подібна мікроструктура. Стовпчики зібрано у комірки, які орієнтовані різноманітно. Покриття вміщують тріщини та характеризуються невисокою адгезією з металевою основою.



All results in weight %							
	O	Si	Ti	Y	Zr	Nb	Ce
Spectrum 1		0,78	87,14			12,09	
Spectrum 2		1,36	88,2			10,44	
Spectrum 3	26,2			1,13	62,47		10,2
Spectrum 4	26,29			0,54	59,52		13,65
Spectrum 5	25,22			0,44	63,75		10,59



All results in weight %							
	O	Si	Ti	Y	Zr	Nb	Ce
Spectrum 1		1,04	88,8			10,15	
Spectrum 2	24,92		0,56	0,65	64		9,87
Spectrum 3	24,33			0,63	63,37		11,67

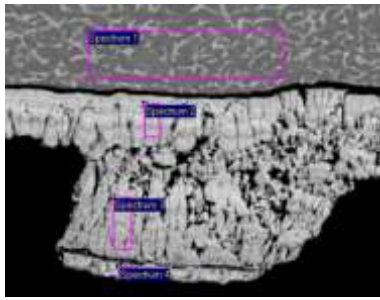
Рисунок 5.9 – Мікроструктури та результати хімічного аналізу торців зразка з двошаровим покриттям металевий Zr/Zr(2Y8Ce)

На боковій поверхні зразка з двошаровим покриттям металевий Zr/Zr(2Y8Ce) (рис. 5.10) утворилась подібна мікроструктура, але товщина покриття змінюється від 10 мкм до 50 мкм у одному випадку, та від 15 мкм до 20 мкм – у іншому.

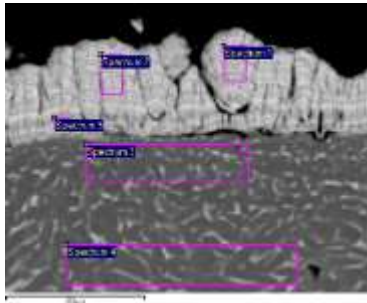
Можна допустити, що щільність покриття металевий Zr/Zr(2Y8Ce) вища, ніж покриття металевий Zr/Zr(3Y2Ce).

Таким чином, проведені дослідження показали ефективність використання методу EB-PVD для створення керамічного шару головки





All results in weight %							
	O	Si	Ti	Y	Zr	Nb	Ce
Spectrum 1		1,92	87,84			10,24	
Spectrum 2	24,45			0,64	60,28		14,63
Spectrum 3	25,72			0,58	63,84		9,86
Spectrum 4	25,04		3,93	0,84	57,05		13,15



All results in weight %							
	O	Si	Ti	Y	Zr	Nb	Ce
Spectrum 1	16,58			1,31	70,64		11,48
Spectrum 2	16,79			1,3	70,99		10,92
Spectrum 3		0,95	89,24			9,81	
Spectrum 4		0,93	88,6			10,47	
Spectrum 5	18,84		1,2	1,31	66,65		12

Рисунок 5.10 – Мікроструктури та результати хімічного аналізу бокової поверхні зразка з двошаровим покриттям металевий Zr/Zr(2Y8Ce)

ендопротезу. Удосконалення методики нанесення керамічного покриття на металеву основу дозволить отримати двох-компонентну головку ендопротезу кульшового суглоба.

#### 5.4. Висновки до розділу

Проведено дослідження ефективності використання методу EB-PVD для створення керамічного шару головки ендопротезу. Одержано двошарове покриття металевий Zr / керамічний шар у якому утворилась стовпчато - подібна мікроструктура. Удосконалення методики нанесення керамічного покриття на металеву основу дозволить отримати двокомпонентну головку ендопротезу кульшового суглобу.

## ВИСНОВКИ

1. Вперше гідротермальним синтезом у лужному середовищі з використанням сумісно осадженої суміші гідроксидів з залишковою вологістю 15–20 % одержано нанодисперсні порошки твердих розчинів на основі  $ZrO_2$ , комплексно легованого оксидами ітрію та церію. Фазовий склад порошоків відповідає області існування T- $ZrO_2$  діаграми стану потрійної системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ . Вивчено фізико-хімічні властивості одержаних порошоків в процесі термічної обробки при 400–1300 °С, яка супроводжується фазовими перетвореннями  $ZrO_2$ .
2. Визначено, що в гідротермальних умовах в порошках кристалізується метастабільний кубічний твердий розчин на основі  $ZrO_2$ –F- $ZrO_2$ , параметри кристалічної ґратки якого збільшуються при підвищенні вмісту  $CeO_2$ . При збільшенні вмісту  $CeO_2$  зменшується вміст залишкової аморфної фази, яка кристалізується при подальшій термічній обробці порошоків. Безпосередньої кореляції між значеннями питомої поверхні одержаних нанодисперсних порошоків та вмістом  $CeO_2$  у твердому розчині на основі  $ZrO_2$  не встановлено.
3. Вивчено особливості фазових переходів одержаних порошоків в процесі термічної обробки. Встановлено, що термічна обробка порошоків твердих розчинів  $ZrO_2$  з оксидом ітрію та сумісно стабілізованого оксидами ітрію та церію в інтервалі 400–850 °С супроводжується фазовим перетворенням F- $ZrO_2$ →T- $ZrO_2$ . Для порошку твердого розчину на основі  $ZrO_2$ , стабілізованого  $CeO_2$ , вказане фазове перетворення завершується при 1000 °С. Відповідно до значень ступеня тетрагональності визначено, що здатність до фазового переходу метастабільного T- $ZrO_2$ →M- $ZrO_2$  збільшується при сумісній стабілізації  $ZrO_2$  оксидами ітрію та церію.
4. Вперше при вивченні еволюції структурних складових одержаних нанокристалічних порошоків визначено, що розмір їх первинних частинок до 1150 °С майже не змінюється. Особливості зміни питомої поверхні порошоків

обумовлені фазовими перетвореннями  $ZrO_2$  та підвищеною активністю до спікання.

5. Досліджено низькотемпературну фазову стабільність (старіння) матеріалів, одержаних з порошків, що термічно оброблені при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  та  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Встановлено збереження  $100\%$  T- $ZrO_2$  в композитах складу (мол %):  $90ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  та  $88ZrO_2-12CeO_2$ , що вказує на їх підвищену стійкість до низькотемпературної деградації властивостей (старіння). Встановлено, що оптимальна температура термічної обробки вихідних порошків –  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

6. Проведено дослідження ефективності використання одержаних порошків для створення керамічного шару головки ендопротезу тазостегнового суглоба методом EB-PVD. Одержано двошарове покриття “металевий Zr/керамічний шар”, у якому утворилась стовпчасто-подібна мікроструктура.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Garvie R. S. Ceramic Steel / R. S. Garvie, R. H. J. Hannink, R. T. Pascoe // Nature (London). – 1975. – Vol. 205. – P. 703–705.
2. Kelly P. M. The martensitic transformation in ceramics its role in transformation toughening / P. M. Kelly, L. R. Francis Rose // Progress in Materials Science. – 2002. – Vol. 47. – P. 463–557.
3. Dudnik O. V. Phase diagrams of refractory oxide systems and microstructural design of materials / O. V. Dudnik O. V. S. N. Lakiza, Ya. S. Tishchenko, A. K. Ruban, V. P. Red'ko, A. V. Shevchenko, L. M. Lopato // Powder metallurgy and metal ceramics. – 2014. – Vol. 53, №5/6, P. 303–311.
4. Stubican V.S. Phase equilibria and metastabilities in the system  $ZrO_2 - MgO$ ,  $ZrO_2 - CaO$  and  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . / V. S. Stubican // Advances in Ceramics. Science and technology of zirconia III American Ceramic Society, Columbus, OH. – 1988. – Vol. 24. – P. 71–82.
5. Trubelja F. Phase equilibria and ordering in the system zirconia-hafnia-yttria / F. Trubelja, V. Stubican // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71, № 8. – P. 662–666.
6. Stubican V.S. Phase relationships in some  $ZrO_2$  systems. Science and technology of zirconia/V.S. Stubican, G.S. Corman, J.R. Hellmann, G. Senft // Advanced in Ceramics; Ed. N. Claussen, M. Ruhle and Heuer A.V. – Columbus OH. The American Ceramic Society. – 1984. – Vol. 12. – P. 96–106.
7. Ruh R. Phase relations in the system  $ZrO_2 - Y_2O_3$  at low  $Y_2O_3$  contents / R. Ruh, K.S. Mazdiyashi, P.G. Valentino, H.O. Bielstein // J. Am. Ceram. Soc. – 1984. – Vol. 67, N 9. – P. 190 – 192.
8. Longo V. Solid state phase relations in the system  $CeO_2 - ZrO_2$  / V. Longo, S. Roitti // Ceramca Int. – 1971. – No. 1. – P. 4–10.
9. Tani E. Revised phase diagram of the system  $ZrO_2 - CeO_2$  bellow 1400 °C / E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya // J. Amer. Ceram. Soc. – 1983. – No. 7. – P. 506–510.

10. Duran P. A new tentative phase equilibrium diagram for the  $ZrO_2$ – $CeO_2$  system in air / P. Duran, M. Gonzales, C. Moure et// J. Mater. Sci. – 1990. – Vol. 25. – P. 5001–5006.
11. Андриевская Е. Р. Взаимодействие оксида церия с оксидами циркония и иттрия при 1500 °С / Е. Р. Андриевская, В. П. Редько, Л. М. Лопато // Порошковая металлургия. – 2001. – № 7/8. – С. 109–118.
12. Андриевская Е. Р. Взаимодействие оксида церия с оксидами циркония и иттрия при 1250 °С / Е. Р. Андриевская, А. В. Салимок, Л. М. Лопато // Порошковая металлургия. – 2002. – № 1/2. – С. 71–81.
13. Марек І. О. Властивості нанокристалічних порошків системи  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  після гідротермального синтезу/ І. О. Марек, О. К. Рубан, В. П. Редько, О. В. Дуднік // ВІСНІК НАН України «Укр НДІ Вогнетрив імені А.С. Бережного». – 2016. – № 116. – С. 86–92.
14. Шевченко А. В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония / А. В. Шевченко, А. К. Рубан, Е. В. Дудник // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 9. – С. 2–8.
15. Sengupta P. Zirconia: A unique multifunctional ceramic material / P. Sengupta, Ar. Bhattacharjee, H. S. Maiti // Trans. Indian. Inst. Met. – 2019. – Vol. 72(8). – P. 1981–1998.
16. Hannink H. J. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics / H. J. Hannink// J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83(3). – P. 461–487.
17. Trubelja F. Phase equilibria and ordering in the system zirconia-hafnia-yttria / F. Trubelja, V. Stubican // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – Vol. 71. № 8. – P. 662–666.
18. Duran P. A new tentative phase equilibrium diagram for the  $ZrO_2$ – $CeO_2$  system in air / P. Duran, M. Gonzalez, C. Moure // J. Mat. Sci. Let. – 1990. – Vol. 25, № 8. – P. 5001–5006.
19. Bocanegra-Bernal M. H. Review phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics / M. H.

- Vocanegra-Bernal, S. Díaz de la Torre // *Jornal of materials science.*– 2002.– Vol. 3 (7).– P. 4947 – 4971.
20. Карабасова Ю. С. Новые материалы / колл. авторов., под научн. ред. Карабасова Ю. С.// М : МИССИС.– 2002. – С. 736.
21. [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, O. V. Dudnik, V. V. Tsukrenko, A. K. Ruban, V. V. Trishin, I. A. Malyuk // *Functional Materials.*– 2014.– Т. 21, №4. – С. 476–481.
22. Mangalaraja R.V. Effect of ceria on the physical, mechanical and thermal properties of yttria stabilized zirconia toughened alumina / R.V. Mangalaraja, B.K. Chandrasekhar, P. Manohar // *Mat. Sci. Eng.* – 2003. –А 343. – P. 71 – 75.
23. Акимов Г. Я. Износ керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами магния и церия, при трении по стали без смазочного материала/ Г. Я. Акимов, Э. В. Чайка, В. М. Тимченко, Г. А. Маринин, В. В. Бурховецкий // 2009. – Т. 30, № 5 – С. 511–515.
24. Sun Y. Unlubricated friction and wear behaviour of zirconia ceramics / Sun Y., Li B., Yang D. // *Wear.* – 1998. – Vol. 215, N 1–2. – P. 232–236.
25. Richard H. J. H. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics/ H. J. H. Richard, M. K. Patrick, C. M. Barry// *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 83. – P. 461–487.
26. Симада Т. Высокопрочные керамические материалы с высокой трещиностойкостью / Т. Симада // *Сэккото сэккай.* – 1987. – №. 209. – С.197–198.
27. Ossama S. A. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review / S. A. Ossama, H. S. A. Ashraf // *Future Dental Journal* – 2016. – Vol. 2. – P. 55–64.

28. Adolfsson E. Phase stability and mechanical properties of zirconia and zirconia composites mahdi dehestani / Adolfsson E. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2012. – P. 1–13.
29. Davar F. Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method /F. Davar, A. Hassankhani, M. Reza Loghman-Estarki // *Ceramics International.* – 2013. – Vol. 39. – P. 2933–2941.
30. Wei Z. G. Review shape-memory materials and hybrid composites for smart systems Part I Shape-memory materials / Z. G. Wei, R. Sandstrom, S. Miyazaki // *Journal of Materials Science.* – 1998.– Vol. 33. – P. 3743–3762.
31. Du Z. Size effects and shape memory properties in ZrO<sub>2</sub> ceramic micro - and nano - pillars / Z. Du, X. M. Zeng, Q. Liu, A. Lai, Sh. Amini, A. Miserez, Ch. A. Schuh, Ch. L. Gan // *Scripta Materialia.* – 2015.– Vol. 101.– P. 40–43.
32. Swain M. V. Shape memory behavior in partially stabilized zirconia ceramics / M. V. Swain // *Nature.* – 1986. – Vol. 322, № 17. – P. 234 – 236.
33. Reyes-Morel P. E. Transformation Plasticity of CeO<sub>2</sub>-stabilized tetragonal zirconia polycrystals: II, pseudoelasticity and shape memory effect / P. E. Reyes-Morel, J.-Sh. Cherg, I-W. CHen // *J. Am. Ceram. Soc.*– 1988.– Vol.71.– P. 648–57.
34. Zaeema M. A. A review of computational modeling techniques in study and design of shape memory ceramics / M. A. Zaeema, N. Zhang, M. Mamivand // *Computational Materials Science.* – 2019.– Vol.160.– P.120–136.
35. Zhang N. Nanoscale self-healing mechanisms in shape memory ceramics /N. Zhang, M. A. Zaeem // *Computational Materials.* – 2019. – Режим доступа к документу : <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0194-z>.
36. Rauch H. A. In situ investigation of stress-induced martensitic transformation in granular shape memory ceramic packings / H. A. Rauch, Y. Chen, K. An, H. Z. Yu // *Acta Materialia.* – Режим доступа к документу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.02.028>.

37. Du Z. Superelasticity in micro-scale shape memory ceramic particles / Z. Du, X. M. Zeng, Q. Liu, Ch. A. Schuh, Ch. L. Gan // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol.123. P. 255–263.
38. Pang E. L. Reduced cracking in polycrystalline  $ZrO_2$ – $CeO_2$  shape-memory ceramics by meeting the cofactor conditions / E. L. Pang, C. A. Candler, C. A. Schuh // *Acta Materialia*. – Режим доступа к документу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.028>.
39. Chevalier J. Forty years after the promise of « ceramic steel»: zirconia-based composites with a metal-like mechanical behaviour / J. Chevalier, Al. Liens, H. Reveron, F. Zhang, P. Reynaud, Th. Douillard, L. Preiss, V. Sergo, V. Lughì, M. Swain, N. Courtois // *J Am Ceram Soc.* – 2020. – Vol.103. – P. 1482–1513.
40. Bastide B. Characterization of a new ternary Ce-Y-tetragonal zirconia / B. Bastide, P. Canale, P. Odier // *Journal of the European ceramic society*. – 1989. – Vol. 5. – P. 289–293.
41. Duh J. G. Developments in highly toughened  $CeO_2$ – $Y_2O_3$ – $ZrO_2$  ceramic system / J.G. Duh, J.U. Wan // *J. Mater. Sci.* – 1992. – Vol. 27. – P. 6197–6203.
42. Duh J. Sintering microstructure hardness and fracture toughness behavior of  $Y_2O_3$ – $CeO_2$ – $ZrO_2$  / J. Duh, H. Dai, B. Chiou // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1988. – Vol.71. – P. 813–819.
43. Lin J. Correlation of mechanical properties and composition in tetragonal  $CeO_2$ – $Y_2O_3$ – $ZrO_2$  ceramic system / J. Lin, J. Duh // *Mater. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 78. – P. 246–252.
44. Lin J.–D. Mechanical properties and resistance to hydrothermal aging of ceria-and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics / J.–D. Lin, J. G. Duh // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 77. – P. 808–818.
45. Lin J. Fracture toughness and hardness of ceria-and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics / J. Lin, J. Duh // *Mater. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 78. – P.253–261.



46. Schulz U. EB-PVD  $Y_2O_3$  – and  $CeO_2/Y_2O_3$  – stabilized zirconia thermal barrier coatings – crystal habit and phase composition / U. Schulz, K. Fritscher, M. Peters // *Surface and Coatings Technology*. – 1996.– Vol. 82.–P. 259–269.
47. Hansnin C. Phase evolutions of plasma sprayed ceria and yttria stabilized zirconia thermal barrier coating / C. Hansnin, K. Hyungjun, L. Changhee // *Jour. Of materials science letters*.– 2002.– Vol. 21.– P. 1359 – 1361.
48. Huang X. Microstructure and phase transformation of zirconia-based ternary oxides for thermal barrier coating applications / X. Huang, A. Zakurdaev, D. Wang // *J. Mater. Sci.* – 2008.– Vol. 43.–P. 2631–2641.
49. Altuncu E. Optimization of APS Process Parameters Using a Design of Experiment for CSZ ( $Y_2O_3$ – $CeO_2$  Stabilized Zirconia) Coatings / E. Altuncu, F. Ustel // *13th International Conference on Plasma Surface Engineering in Germany*. – 2012.– № 10–14.– P. 295 – 298.
50. Hajizadeh-Oghaz M. Synthesis and characterization of ceria–yttria co-stabilized zirconia (CYSZ) nanoparticles by sol–gel process for thermal barrier coatings (TBCs) applications / M. Hajizadeh-Oghaz, R. Shoja Razavi, A. Ghasemi// *J Sol-Gel Sci Technol*.– 2015.– Vol. 74. – P.603–612.
51. Annamalai R. Effect of Heating Mode on Sinterability of  $YSZ+CeO_2$  Ceramics /R. Annamalai, N. Nagaraju, K. D. Agrawal, A. Muthuchamy // *Metals*.– 2018.– Vol. 8.– P. 189.
52. Jin X.-J. Martensitic transformation in zirconia containing ceramics and its applications / X.-J. Jin // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*.– 2005.– Vol. 9.– P. 313–318.
53. Zhang Y. L. On the  $t \rightarrow m$  martensitic transformation in Ce–Y-TZP ceramics / Y. L. Zhang, X. J. Jin, Y. H. Rong, T. Y. Hsu (Xu Zuyao), D. Y. Jiang , J. L. Shi // *Acta Materialia*.– 2006.– Vol. 54.– P. 1289–1295.
54. Hannink R. H. J. Transformation toughening in zirconia – containing Ceramics / R.H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 83, № 3. – P. 461–487.

55. Huang S. G. Composition design and mechanical properties of mixed (Ce,Y)–TZP ceramics obtained from coated starting powders / S. G. Huang, J. Vleugels, L. Lib // J. Eur. Ceram. Soc. – 2005. – V. 25. – P. 3109–3115.
56. Huang S. G. Microwave sintering of CeO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> co-stabilised ZrO<sub>2</sub> from stabiliser-coated nanopowders / S. G. Huang, L. Lib, O. Van der Biest // J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – V. 27. – P. 689–693.
57. Жигачев А. О. Керамические материалы на основе диоксида циркония / А. О. Жигачев, Ю. И. Головин, А. В. Умрихин, В. В. Коренков, А. И. Тюрин, В. В. Родаев, Т. А. Дьячек // Под общей редакцией Ю. И. Головина. Москва: ТЕХНОСФЕРА. – 2018. – С. 358.
58. Stubikan V. S. Crystallography and applications of zirconia and zirconia solid solutions / V. S. Stubikan // God. Jugosl. Cent. cristalogr. – 1985. – Vol. 20. – P. 5–29.
59. Sato T. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals by annealing under controlled humidity conditions / T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo // J. Am. Ceram. Soc. – 1985. – Vol. 68, № 12. – С. 320–322.
60. Рутман Д. С. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер // М. : Металлургия. – 1985. – С. 136.
61. T. Sakuma Overview phase transformation and microstructure of partially-stabilized zirconia // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1988. – Vol. 29, No. 11. – P. 879–893.
62. Subbarao E. C. Zirconia – an Overview / E. C. Subbarao // Advances in Ceramics; Science and Technology of Zirconia. Columbus (Ohio). – 1981. – Vol. 3. – P. 1–24.
63. Заводинский В. Г. Исследование механизма фазовой стабильности диоксида циркония, легированного магнием и кальцием / Заводинский В. Г. // Перспективные материалы. – 2005. – № 2. – С. 5–9.
64. Курдюмов А. В. Фазовые превращения в материалах / Курдюмов А. В. // Неорганическое материаловедение. – т. 1. – 2008. – Киев: Наукова думка. – С. 550–567.

65. Марек І. О. Особливості мартенситного перетворення в композитах на основі  $ZrO_2$  / І. О. Марек О. В. Дуднік // *Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины.* – 2017. – №26.– С.43–49.
66. Pitcher M. W. Energy crossovers in nanocrystalline zirconia / M. W. Pitcher, S. V. Ushakov, A. Navrotsky // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – Vol.88., № 1. – P. 160 – 167.
67. Deville S. Martensitic relief observation by atomic force microscopy in yttria-stabilized zirconia / S. Deville, J. Chevalier // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2003. – v. 86., № 12. – P. 2225–2227.
68. Deville S. Atomic force microscopy study and qualitative analysis of martensite relief in zirconia / S. Deville, J. Chevalier, H. El Attaoui // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – Vol.88., № 5. – P. 1261–1267.
69. Nowick A.S. Amorphous structures and the Ostwald rule / Nowick A. S. // *Comments Solid State Phys.* – 1970. – Vol. 2, N 5. – P. 155–160.
70. Стрекаловский В. Н. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения / В. Н. Стрекаловский, Ю. М. Полежаев, С. Ф. Пальгуев // М.: Наука.–1987. – С.160.
71. Данков П. Л. К теории начальных стадий фазовых превращений: (Образование поверхностных пленок) / П. Л. Данков // *Докл. АН СССР.* –1946. Т. 51. – С 449–452.
72. Shukla S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia / S. Shukla, S. Seal // *International Materials Reviews.*– 2005. – Vol. 50. No. 1.– P. 45 – 64.
73. Garvie R. C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect / R. C. Garvie // *J. Phys. Chem.* – 1965. – Vol. 69.– P.1238–1243.
74. Manicone P. F. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications /P. F. Manicone, P. R. Iommetti, and L. Raffaelli// *Dentistry.*– 2007.– Vol. 35. – P. 819–826.

75. Dapiaggi M. The role of local structural distortions in the stabilisation of undoped nanocrystalline tetragonal zirconia /M. Dapiaggi, F. Maglia, L. Pagliari, I. G. Tredici, N. Rotiroti// Materials Chemistry and Physics. –2014. – Режим доступа к документу:<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.04.042>
76. Li F. Evolution of the crystalline structure of zirconia nanoparticles during their hydrothermal synthesis and calcination: Insights into the incorporations of hydroxyls into the lattice /F. Li, Y. Li, Zh. Song, F. Ma, K. Xu, H. Cui// Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35. – P. 2361–2367.
77. Pentin V. Stability of tetragonal  $ZrO_2$  toward external influences / V. Pentin, N. N. Oleinikov, G. P. Murav'eva, A. A. Eliseev, and Yu. D. Tret'yakov// Inorganic Materials.– 2002. – Vol. 38, No. 10. – P. 1012–1014.
78. Kubo T. Effect of calcining temperature on the tetragonal-to-monoclinic phase transition characteristics in 2 mol% yttria-doped zirconia ceramics/T. Kubo, K. Ichikawa, N. Machida, H. Sakai, T. Shigematsu// Journal of materials science. – 2000. – Vol. 35. – P. 3053 – 3057.
79. Chevalier J. Forty years after the promise of «ceramic steel: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior / J. Chevalier, Al. Liens, H. Reveron, F. Zhang, P. Reynaud, Th. Douillard, L. Preiss, V. Sergo, V. Lughi, M. Swain, N. Courtois // J Am Ceram Soc. – 2019. – Vol. 01. – P. 1–31.
80. Jiang Sh. Phase transformation and lattice parameter changes of non-trivalent rare earth-doped YSZ as a function of temperature / Sh. Jiang, X. Huang, Zh. He, A. Buyers //JMEPEG. –2018. – Vol. 27. – P. 2263–2270.
81. Milovich F. Effect of high-temperature annealing on the valence state of Ce ions and the mechanical properties of  $(ZrO_2)_{0.972} (Y_2O_3)_{0.02} (CeO_2)_{0.008}$  crystals / F. Milovich, Al. Kulebyakin, M. Borik, R. Eremina, E. Lomonova, V. Myzina, N. Tabachkova, I. Yatsyk, E. Skryleva, N. Shulga // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 238. – P.19–30.

82. Балкевич В. Л. Техническая керамика: учебное пособие для вузов / В. Л. Балкевич. – Москва: Стройиздат, 1968. – 198 с.
83. Борик М. А. Получение и свойства кристаллов  $ZrO_2$  частично стабилизированного  $Y_2O_3$  / М. А. Борик, М. А. Вишнякова, В. П. Войцицкий // Неорганические материалы. – 2007. – Том 43, №11. – С. 1359–1365.
84. Lughì V. Low temperature degradation – aging – of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry / V. Lughì, V. Sergo // CENMAT, Materials and Natural Resources Dept. – 2010. – Режим доступа к документу: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20537701/>
85. Rivas P. C. Characterization of metastable tetragonal forms in  $ZrO_2$ -2,8 mol.%  $Y_2O_3$  ceramics / P. C. Rivas, M. C. Caracoche, A. E. Pasquevich // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – Vol. 79. № 4. – P. 831–836.
86. Schubert H. Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment neutron experiments and stability considerations / H. Schubert, F. Frey // J. Eur. Ceram. Soc. – 2005. – Vol. 25. – P. 1597–1602.
87. Ping L. Effect of dopants on zirconia stabilization—an X-ray absorption study: I, trivalent dopants. / L. Ping, C. I-Wei, P.-H. James // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – Vol. 77(1). – P. 118–128.
88. Ping L. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants. / L. Ping, C. I-Wei, P.-H. James // Journal of the American Ceramic Society 1994. – Vol. 77(5). – P. 1281–1288.
89. Foschini C. R. On the stabilizing behavior of zirconia: A Combined experimental and theoretical study / C. R. Foschini, O. Treu-Filho, S. A. Juiz, A. G. Souza, J. B. L. Oliveira, E. Longo, E. R. Leite, C. A. Paskocimas, J. A. Varela // Journal of materials science. – 2004. – Vol. 39. – P. 1935 – 1941.
90. Shannon R. D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta Crystallogr. – 1976. – Vol. 32. – С. 751–767.

91. Manicone P. F. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications / P. F. Manicone, P. R. Iommetti, L. Raffaelli // *Journal of Dentistry*. – 2007. – Vol. 35–P. 819–826.
92. Reddy Ch. Synthesis and structural, optical, photocatalytic, and electrochemical properties of undoped and yttrium-doped tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles / Ch. V. Reddy, I. N. Reddy, J. Shim, D. Kim, K. Yoo // *Ceramics International*. – Режим доступа к документу: (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.020>).
93. Surzhikov A. P. Science for ceramic production investigation of low-temperature aging of porous composite ceramic in the system ZrO<sub>2</sub>(Y)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / A. P. Surzhikov, T. S. Frangul'yan, S. A. Gyngazov, I. P. Vasil'ev // *Glass and Ceramics*. – 2015. – Vol. 71, Nos. 9. – P.26–38.
94. Chevalier J. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years / J. Chevalier, L. Gremillard // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009.– Vol. 29, № 7. – P. 1245–1255.
95. Ramesh S. A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics / S. Ramesh, K. Y. Sara Lee, C. Y. Tan // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, Iss. 17. – P. 20620–20634.
96. Chevalier J. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants / J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2007. – Vol. 37.– P. 1–32.
97. Schubert H. Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment neutron experiments and stability considerations / H. Schubert, F. Frey, // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2005. – Vol. 25. – P. 1597–1602.
98. Nakamura T. Novel Zirconia/Alumina Composites for TJR / T. Nakamura // *Key Engineering Materials*. – 2003. – Vol. 240. – P. 765–768.
99. Лашнева В. В. Керамика на основе диоксида циркония / В. В. Лашнева, А. В. Шевченко, Е. В. Дудник // *Стекло и керамика*. – 2009. – № 4. – С. 25–28.

100. Константинова Т. Е. Нанопорошки на основе диоксида циркония: получение, исследование, применение / Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии – 2004. – т. 2. – Вып. 2. – С. 609–632.
101. Huang S. G. Composition design and mechanical properties of mixed (Ce, Y)-TZP ceramics obtained from coated starting powders / S.G. Huang, J. Vleugels, L. Lib, O. Van der Biesta, P.L. Wang // Journal of The European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25. – P. 3109–3115.
102. Sharma S. Synthesis, microstructure and mechanical properties of ceria stabilized tetragonal zirconia prepared by spray drying technique / S. Sharma, N. Gokhale, R. Dayal, R. Lal // Bull Mater Sci. – 2002. – Vol. 25 (1). – P. 15–20.
103. Suresh – Kumar K. Sol-gel synthesis and microwave assisted sintering of zirconia-ceria solid solution / K. Suresh – Kumar, T. Mathews // J Alloy Compd. – 2005. – Vol. 391 (1). – P.177–180.
104. Settu T. Synthesis and Characterization of  $Y_2O_3-ZrO_2$  and  $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$  Precursor Powders / T. Settu, R. Gobinathan // J. Eur. Cer. Soc. – 1996. – Vol. 16. – P. 1308–1318.
105. Макарова Е. Н. Исследование растворимости нанопорошков системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  в водной среде при различном pH / Е. Н. Макарова, И. В. Анциферова // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. – 2016. – No. 4. – С. 11–16.
106. Gritzner G.  $Y_2O_3-CeO_2$  – Doped  $ZrO_2$  Ceramics from Coprecipitated Oxalate Precursors / G. Gritzner, P. Steger // J. Europ. Ceram. Soc. – 1993. – Vol. 12. – P. 461–466.
107. Duh J. G. Fabrication and sinterability in  $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$  / J. G. Duh, M. Y. Lee // Journal of materials science. – 1989. – Vol. 24. – P. 4467–4474.
108. Bukaemskiy A. A. Physical properties of 8 mol% Ceria doped yttria stabilised zirconia powder and ceramic and their behaviour during annealing

- and sintering / A. A. Bukaemskiy, D. Barrier, G. Modolo // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Vol. 26. – P.1507–1515.
109. Chunsheng Y. Stabilized Y–Ce–ZrO<sub>2</sub> nano-powder prepared by alcohol-aqueous heating and hydrothermal synthesis / Y. Chunsheng, W. Qisheng, L. Yuanyuan//Jornal of rare earths. –2007.–Vol. 25.–P. 250–253.
110. Feng R. Hydrothermal synthesis of stable mesoporous ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from simple inorganic salts and CTAB template in aqueous medium / R. Feng, X. Yang, W. Ji, C. Au // Materials Chemistry and Physics.– 2008. – Vol. 107. – P. 132–136.
111. Lee W. S. Synthesis and microstructure of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> composite nanoparticles by hydrothermal process / W. S. Lee, S. W. Kim, B. H. Koo, D. S. Bae // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2008. – Vol. 313.– P. 100–104.
112. Андриевский Р. А. Наноструктурные материалы/ Андриевский Р. А., Рагуля А. В.//Академия.– 2005. – С.187.
113. Marek I. O. Phisicochemical properties of hydrothermal nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> powders. / I. O. Marek, O. K. Ryban, V. P. Red'ko, M. I. Danylenko, S. A. Korniy, O. V. Dudnik // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2019. – Vol. 58, № 3–4. – P. 125–132.
114. Sōmiya S. Hydrothermal zirconia powders: A Bibliography/ S.Sōmiya, T. Akiba // J. Europ. Ceram. Soc.–1999.–Vol. 19, Iss. 1.–P. 81–87.
115. Шевченко А. В. Гидротермальные технологии в материаловедении. Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах. К. – 2008. –Т. 2. –С. 272–281.
116. Koval'ko N. Yu. Comparative study of powders based on the ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> system obtained by various liquid phase methods of synthesis / N. Yu. Koval'ko, M. V. Kalinina, T. P. Maslennikova, L. V. Morozova, S. V. Myakin, T. V. Khamova, M. Yu. Arsent'ev, and O. A. Shilova // Glass Physics and Chemistry.–2018.–Vol. 44, No. 5.–P.433–439.



117. Vasylykiv O. Hydroxide synthesis, colloidal processing and sintering of nano-size 3Y-TZP powder/ O. Vasylykiv, Y. Sakka // Scripta Mater.– 2001.– Vol. 44. –P. 2219–2223.
118. Vasylykiv O. Low-temperature processing and mechanical properties of zirconia and zirconia-alumina nano-ceramic/ O. Vasylykiv, Y. Sakka, V. Skorokhod // J. Am. Ceram. Soc.– 2003.– Vol. 86, No. 2.– P. 299–304.
119. Vasylykiv O. Synthesis and colloidal processing of zirconia nano-powder/ O. Vasylykiv, Y. Sakka // J. Am. Ceram. Soc.–2001.–Vol. 84, No. 11.– P. 2489–2494.
120. Dudnik E.V. Modern methods for hydrothermal synthesis of ZrO<sub>2</sub>-based nanocrystalline powders/ E. V. Dudnik // Powder Metallurgy and Metal Ceramics.–2009.– Vol. 48, No. 3–4.– P. 238–248.
121. Yanjie Z. Low-temperature water-gas shift reaction over Au/ZrO<sub>2</sub> catalysts using hydrothermally synthesized zirconia as supports / Z. Yanjie, Z. Yingying, C. Yanning, C. Chongqi, L. Xingyi, Z. Qi // Chin. J. Catal. – 2012. – Vol. 33.– P. 230–236.
122. Феденко Ю. М. Турбідиметричний метод оцінки розмірів наночастинок у “білих золях” ZrO<sub>2</sub>. / Ю. М.Феденко, Т. А. Донцова, І. М. Астрелін //Наук. вісті НТУУ “КПІ”. – 2012.– Вип. 1.– С. 155–158.
123. Taguchi M. One-pot synthesis of monoclinic ZrO<sub>2</sub> nanocrystals under subcritical hydrothermal conditions / M. Taguchi, T. Nakane, A. Matsushita, Y. Sakka, T. Uchikoshi, T. Funazukuri, T. Naka// J. Supercritical Fluids. – 2014. – Vol. 85.– P. 57–61.
124. Dudnik E.V. Variation in properties of ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders during thermal treatment at 400 to 1300 °C. / E.V. Dudnik, A.V. Shevchenko //Powder Metallurgy and Metal Ceramics.– 2010. – Vol. 49, Nos. 3–4.– P. 125–134.
125. Behbahani A. Hydrothermal synthesis of zirconia nanoparticles from commercial zirconia / A. Behbahani, S. Rowshanzamir, A. Esmaeilifar// Proc. Eng.– 2012. – Vol. 42. – P. 908–917.

126. Рудковская Л. М. Наноструктурный диоксид циркония, синтезированный гидротермальным методом из продуктов разложения цирконового концентрата / Л. М. Рудковская, Р. Н. Пшеничный, Т. В. Павленко, А. А. Омельчук // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2012. – Т. 10, № 2. – С. 351–360.
127. Espinoza-González R. Hydrothermal growth and characterization of zirconia nanostructures on non-stoichiometric zirconium oxide / R. Espinoza-González, E. Mosquera, Í. Moglia, R. Villarroel, V. M. Fuenzalida// *Ceram. Int.* – 2014. – Режим доступа к документу: URL: [<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.034>].
128. Reddy Ch. V. Synthesis and structural, optical, photocatalytic, and electrochemical properties of undoped and yttrium-doped tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles / Ch. V. Reddy, I. N. Reddy, J. Shim, D. Kim, K. Yoo// *Ceram. Int.* – Режим доступа к документу: URL: [<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.020>].
129. Growth G. Characteristics of hydrothermally prepared yttria stabilized zirconia nanocrystals during calcination / G. Growth, L. Fei, L. Yanhuai, S. Zhongxiao, X. Kewei, M. Dayan, G. Bo, C. Hon// *Rare Metal Mater. Eng.* – 2017. – Vol. 46, No. 4. – P. 899–905.
130. Duran C. Ball milling assisted hydrothermal synthesis of ZrO<sub>2</sub> nanopowders / C. Duran, K. Sato, Y. Hotta, H. Göçmez// *Ceram. Int.* – 2015. – Vol. 41. – P. 5588–5593.
131. Hongmin A.O. Preparation of scandia stabilized zirconia powder using microwave-hydrothermal method / A. O. Hongmin, L. U. Xiangsheng, Z. He, Z. Jing, H. Xiaowei, F. Zongyu, X. Hong // *J. Rare Earths.* – 2015. – Vol. 33, No. 7. – P. 746–751.
132. Liao J. Single red upconversion and near-infrared downconversion luminescence properties of cubic ZrO<sub>2</sub>:Y<sup>3+</sup>–Yb<sup>3+</sup>–Er<sup>3+</sup> nanophosphors via microwave hydrothermal synthesis / J. Liao, Q. Wang, L. Nie, W. You, J. Chen // *Optical Mater.* – 2016. – Vol. 62. – P. 479–484.

133. Asiltürk M., Burunkaya E., Sayılkan F., Kiraz N., Arpaç E. Structural and optical properties of thin films prepared from surface modified ZrO<sub>2</sub>. *J. Non-Crystalline Solids*. 2011. Vol. 357. P 206–210.
134. Gan X. Preparation of a CeO<sub>2</sub>-nanoparticle thermal radiation shield coating on ZrO<sub>2</sub> fibers via a hydrothermal method / X. Gan, Z. Yu, K. Yuan, C. Xu, X. Wang, L. Zhu, G. Zhang, D. Xu // *Ceram. Int.* – 2017. – Режим доступа к документу: URL: [<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.161>]. 2017
135. Zhao L. J. Hydrothermal synthesis of Ag-ZrO<sub>2</sub>/r-GO coating on CoCrMo substrate / L. J. Zhao, W. Zai, M. H. Wong, H. C. Man // *Mater. Lett.* – 2018. – Vol. 228. – P. 314–317.
136. Song Zh. One-step preparation of ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> microspheres and modification with *d*-fructose 1, 6-bisphosphate as stationary phase for hydrophilic interaction chromatography / Zh. Song, C. Duan, M. Shi, S. Li, Y. Guan // *J. Chromatogr.* – 2017. – Режим доступа к документу: URL: [<http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.046>].
137. Vasylykiv O. Nano-engineering of zirconia-noble metals composites / O. Vasylykiv, Y. Sakka, Y. Maeda, V. V. Skorokhod // *J. Euro. Ceram. Soc.* – 2004. – Vol. 24, No. 2. – P. 469–473.
138. Vasylykiv O. Sonochemical preparation and properties of Pt–3Y-TZP nanocomposites / O. Vasylykiv, Y. Sakka, Y. Maeda, V. V. Skorokhod // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – Vol. 88, No. 3. – P. 639–644.
139. Ning P. Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>–WO<sub>3</sub> catalysts prepared by different methods / P. Ning, Z. Song, H. Li, Q. Zhang, X. Liu, J. Zhang, X. Tang, Z. Huang // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – Режим доступа к документу: URL: [<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.118>].
140. Ramos-Guerra A. I. The role of the stabilizing agent on the structural and luminescent properties of hydrothermally synthesized ZrO<sub>2</sub>: Tb<sup>3+</sup> phosphors / A.I. Ramos-Guerra, I. Martínez-Merlín, C. Falcony // *Ceram. Int.* – 2018. –

- Режим доступа к документу: URL: [<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.216>].
141. Dudnik O.V. Effect of heat treatment on the structure and phase composition of the nanosized powder based on a  $ZrO_2$  solid solution / O. V. Dudnik, I. O. Marek, O. K. Ruban, V. P. Red'ko, M. I. Danilenko, S. A. Korniy, L. M. Melakh // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2020. – Vol. 59, Nos. 1–2. – P.1–8.
  142. Дудник Е. В. Современные гидротермальные методы синтеза нанокристаллических порошков на основе  $ZrO_2$  / Е. В. Дудник // Порошковая металлургия. – 2009. – № 3/4. – С. 146–158.
  143. Shevchenko V. Microstructural design of bioinert composites in the  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ – $Al_2O_3$ – $CoC$  system. / V. Shevchenko, E. V. Dudnik, V. V. Tsukrenko, et al.// Powder Metall. Met. Ceram. – 2012. – Vol. 51. – No. 11–12. – P.724–733.
  144. Шаталова Т. Б. Методы термического анализа/ Т.Б. Шаталова, О. А. Шляхтин, Е. Веряева // Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова факультет наук о материалах методическая разработка.–2011.– С. 1–5.
  145. Уэндландт У. Термические методы анализа / Thermal Methods of Analysis // Пер. с англ. под ред. В. А. Степанова и В. А. Берштейна. – М.: Мир. – 1978. – С.526.
  146. Митрохин О.В. Петрографія технічного каміння: навчальний посібник / О.В.Митрохин. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет». – 2018. – С.1–110.
  147. Китайгородский А. И. Рентгеноструктурный анализ / А. И. Китайгородский//. – 1950. – С. 651.
  148. Уманский Я. С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия /Я. С. Уманский, Ю. А. Скаков, А. Н. Иванов, Л. Н.// Расторгуев. – М.: Металлургия.– 1982. – С. 632.

149. Паничкина В. В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков / В. В. Паничкина, И. В. Уварова // К.: Наукова думка.– 1973. – С.168.
150. Girin O. V. Crystallographic texture of electrochemical chromium coatings on tin-free steel as related to their mechanical durability / O. V. Girin, V. I. Ovcharenko // Journal of Electroplating and Finishing. – 2012. – V. 31, № 8.– P. 1–6.
151. Перепелицын В. А. Основы технической петрографии. / В. А. Перепелицын// М.: Недра. – 1987.– С. 255.
152. Gremillard L. Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics / L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – Vol. 24. – P. 3483–3489.
153. Kim J.-W. Concerns of Hydrothermal Degradation in CAD/CAM Zirconia / J.-W. Kim, N.S. Covel, P.C. Guess //J Dent Res. –2010 –Vol. 89.– P. 91–95.
154. Ezzat S. Yttria tetragonal zirconia biomaterials: kinetic investigation / S.Ezzat, S.M. El-Hout, M. El-Sayed Ali // J. Mater. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 27. – P. 332–337.
155. Песин В. А. Сравнение начальной стадии низкотемпературной деградации в керамике  $ZrO_2(Y_2O_3)$  и  $ZrO_2(MgO)$  / В. А. Песин, Д. С. Рыбин, Я. Г. Дятлова, А. С. Осмаков // Письма в ЖТФ. – 2012.–Том 38, Вып. 16.– С. 51–58.
156. Kohorst P. Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications / P. Kohorst, L. Borchers, J. Stempel// Acta Biomater. – 2012. – Vol. 8, 3.– P. 1213–1220.
157. Kohorst P. 3Y-TZP ceramics with improved hydrothermal degradation resistanceand fracture toughness /F. Zhanga, K. Vanmeensela, M. Inokoshib// Journal of the European Ceramic Society.–2014.–Vol.34. – P.2453–2463.

158. Deville S. Influence of surface finish and residual stresses on the aging sensitivity of biomedical grade zirconia / S. Deville, J. Chevalier, L. Gremillard // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 2186–2192.
159. Chevalier J. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends / J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, D. R Clarke // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – Vol. 92, Is.9. – P. 1901–1920.
160. Dudnik E. V. Microstructural design of  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ – $Al_2O_3$  materials / E. V. Dudnik, A. V. Shevchenko, A. K. Ruban, V. P. Red'ko, and L. M. Lopato // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2011. – Nos. 9–10. Vol. 49.– P. 528 – 536.
161. Marek I.O., Ryban O. K., Red'ko V. P., Danylenko M. I., Korniy S. A., Dudnik O. V. Physicochemical properties of hydrothermal nanocrystalline  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  powders. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* – 2019. – Vol. 58, № 3–4. – P. 125–132.
162. Марек І. О. Вплив термічної обробки на фізико-хімічні властивості нанокристалічного порошку складу (мол.%) 88  $ZrO_2$  – 12  $CeO_2$  / І. О. Марек, О. К. Рубан, В. П. Редько, М. І. Даниленко, О. В. Дуднік // *Вісник Одеського національного Університету*. – 2018. – Т. 23. В. 2(66). – С. 66–74.
163. Shannon R. D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallogr.* –1976.– Vol. 32. –С. 751–767.
164. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. Том 2. Структура кристаллов. – М.: Наука. – 1979. – С. 360.
165. Garvie R. S. Ceramic Steel / R. S. Garvie, R. H. J. Hannink, R. T. Pascoe // *Nature (London)*. – 1975. – V. 205. – P. 703–705.
166. Kamminga J.-D. Diffraction Line Broadening Analysis if Broadening Is Caused by Both Dislocations and Limited Crystallite Size/ J.-D. Kamminga, L. J. Seijbel // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* – 2004. – Vol. 109. – P.

- 65–74. – Режим доступа к документу: URL: <http://dx.doi.10.6028/jres.109.005>
167. Marek I.O. Physicochemical properties of hydrothermal nanocrystalline  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$  powders./ I.O. Marek, O. K. Ryban, V. P. Red'ko, M. I. Danylenko, S. A. Korniy, O. V. Dudnik // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2019. – Vol. 58, № 3–4. – P. 125–132.
168. Белов С. В. Исследование структурных и физико-химических свойств наноструктурированных кристаллов диоксида циркония с целью создания инновационного электрохирургического инструмента / С. В. Белов, М. А. Борик, М. А. Вишнякова, Ю.К. Данилейко, А. В. Кулебякин и др. // Доклады Академии Наук. – 2013. – Т. 450. №1, С. 32 – 35. Po
169. Марек І. О. Нанокристалічні порошки на основі  $ZrO_2$  для виготовлення композитів, стійких до процесу старіння / І. О. Марек, О. К. Рубан, В. П. Редько, М. І. Даниленко, О. В. Дуднік // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii.– 2017. – Т. 15, № 1.– С. 91–98.
170. Ramesh S. A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics / S. Ramesh, K. Y. Lee, C.Y. Tan // Ceramics International. – Режим доступа к документу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.216>
171. Harada K. Effect of accelerated aging on the fracture toughness of zirconias /K. Harada, A. Shinya, H. Gomi, Y. Hatano, A. Shinya, and A. J. Raigrodski // J. Prosthet. Dent. – 2016. – Vol. 115. – P. 215–223.
172. Chevalier J. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics / J. Chevalier, B. Cales, J.M. Drouin // J.Am. Ceram. Soc. –1999. – Vol. 82. – P. 2150–2154.
173. Deville S. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttrium-stabilized zirconia / S. Deville, L. Gremillard, J. Chevalier, and G. Fantozzi // J. Biomed. Mater. Res. B.– 2005. – Vol. 72. – P. 239–245.

174. Deville S. Influence of surface finish and residual stress on the sensitivity of biomedical grade zirconia / S. Deville, J. Chevalier, L. Gremillard // *Biomaterials*. – 2006. – Vol. 27. – P. 2186–2192.
175. Марек І.О. Вплив температури термічної обробки вихідних порошків на «старіння» композитів системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ . / І. О. Марек, О. К. Рубан, В. П. Редько, М. І. Даниленко, С. А. Корній, О. В. Дуднік // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – 2018. – №51. – С. 71–80.
176. Розенберг О. А. Пути создания эндопротеза тазобедренного сустава нового поколения / О. А. Розенберг, Н. В. Новиков, А. Н. Косяков, С. В. Сохань, Н. В. Ульянович // *Збірник наукових праць НТУ "ХПІ" : Сучасні технології в машинобудуванні*. – 2010. – №5. – С. 190.
177. Kumar S. Nanotechnology-based biomaterials for orthopaedic applications: Recent advances and future prospects / S. Kumar, M. Nehra, D. Kedia, N. Dilbaghi, K. Tankeshwar, K.-H. Kim // *Materials Science & Engineering*. – 2019. – Vol. 106. – P. 1–25.
178. Марек І. О. Нанокристалічні порошки системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  для біоінертних покриттів. / І. О. Марек, О. К. Рубан, В. П. Редько, О. І. Гетьман, І. С. Марценюк, О. В. Дуднік // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – 2019. – №52. – С. 23–34.
179. Schünemann H. F. Zirconia surface modifications for implant dentistry. / H. F. Schünemann, M. E. Galárraga-Vinueza, R. Magini, M. Fredel, F. Silva, J. C. M. Souza, Y. Zhang, B. Henriques, // *Msc*. – 2018. – Режим доступа к документу <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.062>
180. Гнеденков С. В. Функциональные покрытия для имплантационных материалов / С. В. Гнеденков, Ю. П. Шаркеев, С. Л. Синебрюхов, О. А. Хрисанфова, Е. В. Легостаева, А. Г. Завидная, А. В. Пузь, И. А. Хлусов // *Тихоокеанский медицинский журнал*. – 2012. – № 1. – С. 12–19.
181. Гайко Г. В. Керамічні головки на основі діоксиду цирконію для эндопротеза кульшового суглоба / Г. В. Гайко, В. В. Лашнева, О. О. Розенберг, В. М. Підгаєцький, О. М. Сулима, Т. І. Осадчук, О. В.



- Шевченко, О. В. Дуднік, С. В. Сохань // Вісник ортопедії, травматології та протезування.– 2010.– № 3.–С. 5–10.
182. Nakonieczny D. S. Trends and perspectives in modification of zirconium oxide for a dental prosthetic applications – A review / D. S. Nakonieczny, A. Ziębowicz, Zb. K. Paszenda, C. Krawczyk // *Biocybernetics and Biomedical Engineering*.– 2017.– Vol. 37.– P. 229 – 245.
  183. Grech J. Zirconia in dental prosthetics. / J. Grech, E. Antunes // *J. Mater. Res. Technol.*– 2020.– Vol. 8(5).– P. 4956–4964.
  184. Wang L. Deposition and properties of zirconia coatings on a zirconium alloy produced by pulsed DC plasma electrolytic oxidation / L. Wang, X. Hu, X. Nie // *Surface & Coatings Technology*.– 2013.– Vol. 221.– P. 150–157.
  185. Kaliaraj G. S. Bio-inspired YSZ coated titanium by EB-PVD for biomedical applications / G. S. Kaliaraj, M. Bavanilathamuthiah, K. Kirubaharan, D. Ramachandran, T. Dharini, K. Viswanathan, V. Vishwakarma // *Surface & Coatings Technology*.– 2016.–Vol. 307.– P. 227–235.
  186. Pradhaban G. Antibacterial effects of silver–zirconia composite coatings using pulsed laser deposition onto 316L SS for bio implants / G. Pradhaban, G. S. Kaliaraj, V. Vishwakarma // *Prog Biomater.*– 2014.– Vol.3.– P.123–130.
  187. Пахалюк В. И. Совершенствование конструкции головки тотального эндопротеза тазобедренного сустава / В. И. Пахалюк, М. И. Калинин, Е. Н. Иванов и др. // *Вісник Сев. НТУ: зб. наук.пр. – Серія «Механіка, енергетика, екологія»*. – Севастополь.– 2013. – Вип. 137. – С. 123–132.
  188. Dudnik E. V. Phase diagram of refractory oxide systems and microstructural design of materials / E. V. Dudnik, S. N. Lakiza, Ya. S. Tishchenko, A. K. Ruban, V. P. Red'ko, A. V. Shevchenko, and L. M. Lopato // *Powder. Metallurgy. and Metal. Ceramics*. – 2014.– Vol. 53. – Nos. 5–6. – P. 303–31.
  189. Shevchenko A. V. Complex doped zirconia for ceramic implants: production and properties / A. V. Shevchenko, V. V. Lashneva, E. V. Dudnik, A. K.

- Ruban, V. P. Red'ko, D. G. Verbilo, L. I. Podzorova // Powder Metallurgy and Metal. Ceramics.–2014.–Vol. 53. Nos.7–8.–P. 441 – 448.
190. Singh J. Electron beam physical vapor deposition technology: present and future applications / Jogender Singh, J. Thomas Schriempf. – Режим доступа к документу: Douglas E. Wolfe // [infohouse.p2ric.org/ref/02/01161.pdf](http://infohouse.p2ric.org/ref/02/01161.pdf).–Заголовок з екрану.
191. Мовчан Б.А. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме./ Б. А. Мовчан, И. С. Малащенко // – Киев, Наук. Думка, – 1983. – 231 с.
192. Гречанюк Н. И. Современные электронно-лучевые технологии получения новых материалов и покрытий (обзор) / Н. И. Гречанюк// "Вісник" УМТ. – 2010. – № 1 (3). – С. 7–15.
193. Electron beam physical vapor deposition technology: Электронно-лучевое нанесение покрытий методом осаждения из паровой фазы (EB/PVD), защитные (MCrAlY) и теплозащитные (TBC) покрытия // Режим доступа к документу: <http://www.ald-vt.ru/cms/ru/vakuum-technologie/ustanovki/ebpvd-vakuumnoe-napylenie/> Заголовок з екрану.
194. Vijay K. Review processing and design methodologies for advanced and novel thermal barrier coatings for engineering applications /K. Vijay, B. Kandasubramanian // Particuology.– 2016. – Vol.27. – P. 1–28.
195. Dudnik E.V. Effect of Heat Treatment on the Physicochemical Properties of Ultrafine ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CoO/ E. V. Dudnik, M. S. Glabay, A. V. Kotko, S. A. Korniy, I. O. Marek, V. P. Red'ko, A. K. Ruban // Powder Metallurgy and Metal Ceramics 2020. – Vol. 59, P. 359–367
196. Kaliaraj G. S. Bioinspired YSZ coated titanium by EB-PVD for biomedical applications / G. S. Kaliaraj, M. Bavanilathamuthiah, K. Kirubaharan, D. Ramachandran, T. Dharini, K. Viswanathan, V. Vishwakarma // Surface & Coatings Technology. – 2016. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.039. По
197. Kaliaraj G. S. Corrosion and biocompatibility behaviour of zirconia coating by EBPVD for biomedical applications/ G. S. Kaliaraj, V. Vishwakarma, K. Kirubaharan, T. Dharini, D. Ramachandran, B. Muthaiah // Surface &

Coatings Technology. – 2017. – Режим доступа к документу:  
doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.047

198. Гречанюк Н. И. Новое электронно-лучевое оборудование и технологии получения современных материалов методами плавки и испарения в вакууме, разработанные в НПП «Элтехмаш» / Н. И. Гречанюк, П. П. Кучеренко, А. Г. Мельник, И. Н. Гречанюк, Ю. А. Смашнюк, В. Г. Гречанюк // Автоматическая сварка . – 2016. – № 5–6 (753). – С. 53–60.
199. Гречанюк Н. И. Лабораторная электронно-лучевая установка L-2 многоцелевого назначения для получения сплавов, конденсированных композитов, покрытий и порошков. / Н. И. Гречанюк, Г. А. Баглюк, П. П. Кучеренко А. Г. Мельник //Порошковая металлургия. – 2017. – № ½. – С. 147–159.

**СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ**

*Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:*

1. **Marek I.O.**, Ryban O. K., Red'ko V. P., Danylenko M. I., Korniy S. A., Dudnik O. V. Physicochemical properties of hydrothermal nanocrystalline  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$  powders. Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2019. – Vol. 58, № 3–4. – P. 125–132. *(Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, синтез нанокристалічних порошків, підготовка статті до друку.) Q3*
2. Dudnik O.V., **Marek I.O.**, Ruban O.K., Red'ko V.P., Danilenko M.I., Korniy S.A., Melakh L.M. Effect of heat treatment on the structure and phase composition of the nanosized powder based on a  $ZrO_2$  solid solution. Powder Metallurgy and Metal Ceramics,.–2020.–Vol. 59, Nos. 1–2.– P.1–8. *(Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, синтез нанокристалічних порошків, участь у обговоренні результатів, підготовка статті до друку.) Q3*
3. Dudnik E.V., Glabay M.S., Kotko A.V., Korniy S.A., **Marek I.O.**, Red'ko V.P., Ruban A.K. Effect of Heat Treatment on the Physicochemical Properties of Ultrafine  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ - $Al_2O_3$ - $CoO$  Powder Metallurgy and Metal Ceramics 2020. – Vol. 59, P. 359–367 *(Особистий внесок здобувача: проведення рентгенофазового аналізу, участь у обговоренні результатів та підготовці статті до друку) Q3*
4. **Маре́к І.О.**, Дуднік О.В. Особливості мартенситного перетворення в композитах на основі  $ZrO_2$ . Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины. – 2017. – №26.,С.43–49. *(Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, підготовка статті до друку.)*

5. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Даниленко М.І., Дуднік О.В. Вплив термічної обробки на фізико-хімічні властивості нанокристалічного порошку складу (мол.%)  $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ . Вісник Одеського національного Університету. – 2018. – Т. 23. В. 2(66). – С. 66–74. *(Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошоків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)*
6. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Даниленко М.І., Корній С.А., Дуднік О.В. Вплив температури термічної обробки вихідних порошоків на «старіння» композитів системи  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ . Адгезія расплавов и пайка матеріалов. – 2018.– №51.– С. 71–80. *(Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошоків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)*
7. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Гетьман О.І., Марценюк І.С., Дуднік О.В. Нанокристалічні порошки системи  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$  для біоінертних покриттів. Адгезія расплавов и пайка матеріалов. – 2019.– №52.– С. 23–34. *(Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів.)*
8. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. Властивості нанокристалічних порошоків системи  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$  після гідротермального синтезу. ВАТ «Укр НДІ Вогнетрив імені А.С. Бережного». – 2016. – № 116. – С. 86–92. *(Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошоків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)*
9. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. Нанокристалічні порошки на основі  $\text{ZrO}_2$  для виготовлення композитів, стійких до процесу старіння. «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» НАНСИС–2017.– 2017.– С. 91–98. *(Особистий внесок здобувача: синтез порошку, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.)*

*Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

1. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дудник О.В. «Гидротермальные порошки системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ ». V-а Міжнародна Самсоновська конференція “Материаловедение тугоплавких соединений” 24–25 травня 2016 р. у м.Києві, Україна.– С. 20. (*Особистий внесок здобувача: синтез порошку, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку.*) (Очна участь).
2. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дудник О.В. «Властивості нанокристалічних порошоків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  після гідротермального синтезу». Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» 11–12 мая 2016 г. в Харькове. С. 38–39. (*Особистий внесок здобувача: синтез порошку, обробка результатів досліджень, підготовка тез до друку.*) (Заочна участь).
3. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дудник О.В. «Нанокристалічні порошки на основі  $ZrO_2$  для виготовлення композитів, стійких до процесу старіння». V-а Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» НАНСИС-2016, 1–2 грудня 2016 р. Київ. Ст. 93. (*Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів.*)
4. **Marek I.O.,** Ryban O.K., Red'ko V.P., Danylenko M.I., Dudnik O.V. Variation of physicochemical properties of nanocrystalline powder (mol.%) 88  $ZrO_2 - 12 CeO_2$ . International research and practice conference: “Nanotechnology and nanomaterials “(NANO – 2017), 23–26 August 2017.– P. 729, Chernivtsi Ukraine. (*Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів.*) (Заочна участь).
5. **Марек І.О.** Вплив вмісту стабілізаторів на фізико-хімічні властивості нанокристалічних порошоків системи  $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$ . Тези - I Міжнародної (XI Української) наукової конференції студентів, аспірантів і

- молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення», 27–29 березня 2018р., м. Вінниця., – С. 201. (*Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, участь у проведенні експерименту.*) (Заочна участь).
6. **Марек І.О.**, Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. Влияние температуры обработки на консолидацию нанокристаллических порошков системы  $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$ . Тези - VI-ї Міжнародної Самсонівської конференції «Материаловедение тугоплавких соединений», 22–24 травня, 2018 р., Київ, Україна.– С.183. (*Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів.*) (Очна
7. **Марек І.О.**, Рубан О.К., Редько В.П., Даниленко М.І., Корній С.А., Дуднік О.В. Створення композитів на основі  $ZrO_2$  системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , що характеризуються підвищеною фазовою стабільністю. Тези Международной научно-технической конференции «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности». – 14–15 мая г. Харьков, 2019. – С. 25–26. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, підготовка тез до друку.*) (Заочна участь).
8. **Марек І.О.** Матеріали системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , стійкі до низькотемпературної деградації властивостей. Тези Школа-конференция молодых ученых «Современное материаловедение: физика, химия, технологи.» (СМФХТ–2019).– 27–31 мая 2019 г. Ужгород. – С. 194–195. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, підготовка тез до друку.*) (Заочна участь).
9. **Марек І.О.** Композити системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , стійкі до низькотемпературної деградації властивостей. Тези доповідей ХХ Міжнародної конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» Київ, 15–17 травня 2019 р. – С. 154. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, підготовка тез до друку.*) (Заочна участь).
10. **Marek I. O.**, Grechanyuk I. M., Red'ko V. P., Ruban O. K., Grechanyuk M.I., Dudnik O.V. Bioinert coatings based on nanocrystalline powders of the

ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> system. 6th INTERNATIONAL CONFERENCE, HighMathTech 2019. – October 28–30, 2019 Kyiv, Ukraine.– P. 159.  
*(Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, підготовка тез до друку.) (Очна участь).*