

Низькотемпературна фазова стабільність матеріалів системи $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$, одержаних після термічної обробки вихідних порошків при 850 °С

І. О. Марек^{1*}, О. В. Дуднік¹, В. А. Винар², В. П. Редько¹,
О. К. Рубан¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3

*E-mail: Mega_marekirina@ukr.net

²Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
Україна, 79060, Львів, вул. Наукова, 5

Низькотемпературну фазову стабільність матеріалів системи $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$ досліджено методом прискореного старіння в гідротермальних умовах (витримка 14 год). Показано, що інтенсивність фазового перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ при старінні визначається кількістю кисневих вакансій внаслідок присутності Y_2O_3 у складі твердого розчину на основі ZrO_2 та поруватістю матеріалів. Підвищення фазової стабільності сприяє збільшенню вмісту CeO_2 у складі твердого розчину на основі ZrO_2 відповідно до призначення матеріалів та формування їх регулярної мікроструктури в процесі мікроструктурного проектування.

Ключові слова: система $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$, твердий розчин на основі ZrO_2 , фаза $M-ZrO_2$, процес старіння, низькотемпературна фазова стабільність.

Вступ

Матеріали системи $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$ на основі тетрагонального твердого розчину ZrO_2 , спільно 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 $T-ZrO_2$ (тетрагональний твердий розчин на основі ZrO_2) у $M-ZrO_2$ (моноклінний твердий розчин на основі 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 [1].

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 (≤ 1300 °С) температурі, що забезпечує формування дрібнозернистої структури імплантату. Суттєвою проблемою при використанні матеріалів на основі ZrO_2 є процес старіння, який відбувається шляхом поступового неконтрольованого перетворення мартенситного типу $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ на поверхні матеріалу у

присутності вологи. Це неминує впливає на знос виробів медичного призначення, зокрема головок ендопротезу кульшового суглоба, оскільки поява шорсткості збільшує швидкість стирання на поверхні частин протезу, що призводить до кришіння біоімплантату на основі ZrO_2 [2]. Старіння є прогресивним процесом, який запускається молекулами води, починається з поверхні і поширюється в глибину керамічного композита, що призводить до шорсткості поверхні, мікротріщинуватості та руйнуванню імплантатів [3]. 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 [3].

У роботах [4, 5] зазначено, що 1 год під дією пари в автоклаві відповідає умовам старіння імплантату *in vivo* протягом від 3 до 4 років. Випробування зразків у гідротермальних умовах при 140 °С, 7 год і тиску до 0,36 МПа еквівалентно 20 рокам знаходження біоімплантату в організмі людини [6]. 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). Старіння кераміки на основі ZrO_2 протягом 7 год у гідротермальних умовах вивчено достатньо. Визначено, що підвищеною низькотемпературною фазовою стабільністю характеризуються зразки з вмістом CeO_2 [7, 8]. Становить інтерес вивчити поведінку зразків після збільшення терміну витримки у гідротермальних умовах до 14 год.

Мета роботи — дослідити низькотемпературну фазову стабільність після витримки 14 год у гідротермальних умовах матеріалів системи $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$ з різним співвідношенням оксидів ітрію та церію у складі твердого розчину на основі ZrO_2 .

Експериментальна частина

Для дослідження було обрано матеріали системи $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$ складів (% (мол.)) $97ZrO_2—3Y_2O_3 \rightarrow Zr(3Y)$; $95ZrO_2—3Y_2O_3—2CeO_2 \rightarrow Zr(3Y2Ce)$; $92,5ZrO_2—2,5Y_2O_3—5CeO_2 \rightarrow Zr(2,5Y5Ce)$; $90ZrO_2—2Y_2O_3—8CeO_2 \rightarrow Zr(2Y8Ce)$; $88ZrO_2—12CeO_2 \rightarrow Zr(12Ce)$. Вихідні порошки зазначених складів одержано методом гідротермального синтезу в лужному середовищі з попередньо спільно осаджених гідроксидів цирконію, ітрію, церію [9].

Отримані гідротермальні нанокристалічні порошки $Zr(3Y)$, $Zr(3Y2Ce)$, $Zr(2,5Y5Ce)$, $Zr(2Y8Ce)$, $Zr(12Ce)$ — термодинамічні нерівноважні системи, які володіють надлишком вільної енергії. Необхідний рівень характеристик матеріалів з вказаних порошоків досягається при максимальному збереженні “активності”, закладеної у вихідних нанокристалічних порошках. Тому для дослідження обрано порошки, які були термічно оброблені при 850 °С. Питома поверхня одержаних порошоків становить (m^2/g): $Zr(3Y)$ — 44, $Zr(3Y2Ce)$ — 20, $Zr(2,5Y5Ce)$ — 42, $Zr(2Y8Ce)$ — 56, $Zr(12Ce)$ — 44 [10]. Після термічної обробки при 850 °С завершується фазове перетворення метастабільного кубічного твердого розчину на основі ZrO_2 ($F-ZrO_2—ZrO_2$) у тетрагональний ($F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$) у всіх порошках, крім $Zr(12Ce)$.

Для визначення стабільності фазового складу матеріалів з порошків всіх складів методом холодного одновісного пресування сформовано зразки діаметром 2 см та висотою 0,45—0,5 см, які були спечені в повітрі при 1350 °С у муфельній печі. Витримка при температурі спікання становила 1,5 год. Зразки охолоджено разом з піччю.

Фазову стабільність отриманих зразків визначено за методом прискореного старіння у гідротермальних умовах [11]. Обробку матеріалів у автоклаві при 140 °С здійснювали протягом 7 та 14 год. Нагрівали автоклав у сушильній шафі. Зразки охолоджували разом з автоклавом.

Стійкість матеріалів до старіння розраховували за ступенем фазового перетворення $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$ в умовах експерименту [11].

Властивості матеріалів досліджено методами рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-1,5 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінення, швидкість сканування — 1—4 град/хв, $2\theta = 15\text{—}90$ град) та електронної мікроскопії (мікроскоп ZEISS EVO 40 XVP.) Визначення стабільності фазового складу композитів після спікання та після обробки в автоклаві проведено за результатами РФА. Критерій оцінки — кількість фази $M\text{-ZrO}_2$, що утворилася в зразках у процесі прискореного старіння у гідротермальних умовах.

Результати та їх обговорення

У результаті мікрорентгеноспектрального аналізу отримано гомогенний розподіл Zr, Y, Ce та кисню по зразках, як після спікання, так і після старіння. Мікроструктури зразків після спікання представлено на рис. 1. У всіх зразках сформувались поруваті мікроструктури, які відрізняються розподілом за розмірами як зерен, так і пор.

У зразку $\text{Zr}(3\text{Y})$ розмір зерен округлої та витягнутої форми змінюється від 1—2 до 10 мкм (рис. 1, а). Після спікання утворились пори округлої та неправильної форми розміром від 1 до 4 мкм. Також спостерігаються окремі дефекти витягнутої округлої форми, які, ймовірно, могли виникнути при виготовленні шліфа (рис. 1, а). Розмір дрібних пор у зразку $\text{Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$ (рис. 1, б), який, крім 3% (мол.) Y_2O_3 , містить 2% (мол.) CeO_2 , співпадає з розміром пор зразка $\text{Zr}(3\text{Y})$ (рис. 1, а), але у цьому випадку при виготовленні шліфів утворилось набагато більше дефектів витягнутої форми. Розмір зерен у зразку $\text{Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$ змінюється від 2—5 до 15 мкм (рис. 1, б). У зразку $\text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$ розмір зерен становить 8—15 мкм (рис. 1, в). У цьому випадку також переважають пори округлої форми розміром до 1 мкм, але збільшилась кількість пор, розмір яких досягає 2—3 мкм. У цьому зразку при шліфовці утворилась невелика кількість дефектів (рис. 1, в). У зразку $\text{Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$ (рис. 1, г) розмір зерен змінюється від 1—2 до 10 мкм. Порувата структура цього зразка значно відрізняється від попередніх. Розмір пор становить 1—5 мкм. Пори розташовані поміж зерен. Дефектів після шліфування зразків не виявлено.

У процесі спікання матеріалів $\text{Zr}(3\text{Y})$, $\text{Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$, $\text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$, $\text{Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$ регулярної мікроструктури не досягли, оскільки при їх формуванні спеціальних прийомів не використано. Характерною ознакою цих матеріалів є присутність в різній кількості дрібнозернистих фрагментів з регулярною мікроструктурою і утворення зерен як округлої, так і витягнутої форми.

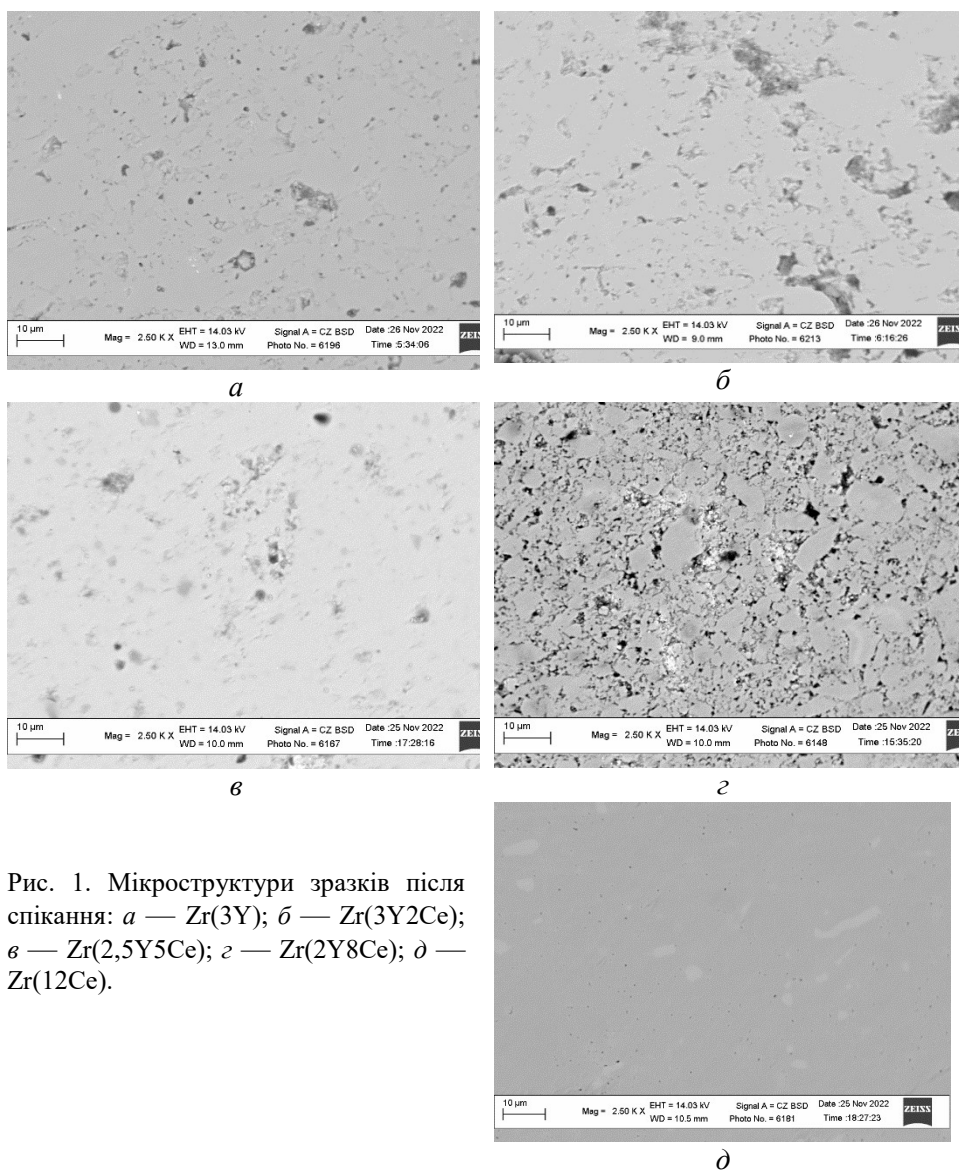


Рис. 1. Мікроструктури зразків після спікання: *a* — $Zr(3Y)$; *б* — $Zr(3Y2Ce)$; *в* — $Zr(2,5Y5Ce)$; *г* — $Zr(2Y8Ce)$; *д* — $Zr(12Ce)$.

Мікроструктура зразка $Zr(12Ce)$ (рис. 1, *д*) відрізняється від мікроструктур, наведених на попередніх рисунках. У цьому випадку сформувалась достатньо гомогенна мікроструктура. Розмір зерен досягає 5 мкм, а розмір пор становить 1—2 мкм. Спікання матеріалу з порошку $Zr(12Ce)$ супроводжувалось фазовим перетворенням $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$, що має дифузійну природу, не пов'язане з суттєвою перебудовою структури і відбувається за рахунок специфічної перебудови кисневої кубічної підґратки, за якої одна половина атомів кисню зміщується щодо іншої, і подовження елементарної комірки в напрямку зсуву атомів кисню [12]. Супроводження процесу спікання вказаним фазовим перетворенням ZrO_2 сприяло, мабуть, формуванню достатньо гомогенної мікроструктури у зразку $Zr(12Ce)$.

Після першого циклу старіння у гідротермальних умовах фазове перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ відбулося в зразках $Zr(3Y)$, $Zr(3Y2Ce)$, $Zr(2,5Y5Ce)$ (рис. 2, *a*). У зразку $Zr(3Y)$ вміст фази $M-ZrO_2$ становить 42%.

Додавання до твердого розчину на основі ZrO_2 оксиду церію сприяє зменшенню кількості $M-ZrO_2$: 20% у зразку $Zr(3Y2Ce)$, 14% — у зразку $Zr(2,5Y5Ce)$. У зразках $Zr(12Ce)$ та $Zr(2Y8Ce)$ після першого циклу старіння в гідротермальних умовах фази $M-ZrO_2$ не ідентифіковано (рис. 2, *a*).

Після збільшення терміну витримки зразків у гідротермальних умовах до 14 год фазове перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ зафіксовано вже в чотирьох зразках (рис. 2, *б*). Вміст фази $M-ZrO_2$ збільшився у зразках $Zr(3Y)$, $Zr(3Y2Ce)$, $Zr(2,5Y5Ce)$, причому в зразку $Zr(3Y2Ce)$ більш ніж удвічі, а у зразку $Zr(2,5Y5Ce)$ майже утричі. У зразку $Zr(2Y8Ce)$ з'явилась фаза $M-ZrO_2$ ($\approx 1\%$), а у зразку $Zr(12Ce)$ фази $M-ZrO_2$ після другого циклу старіння в гідротермальних умовах не ідентифіковано.

Мікроструктури зразків після другого циклу старіння протягом 14 год представлені на рис. 3. Можна зазначити, що розмір зерен у всіх зразках практично не зазнав змін. Суттєво змінилась порувата структура.

У зразку $Zr(3Y)$ (рис. 3, *a*) округлі пори підросли за розміром до 2—3 мкм, а також суттєво збільшилась кількість пор видовженої форми розміром до 6 мкм. Крім того, за меншого збільшення встановлено, що

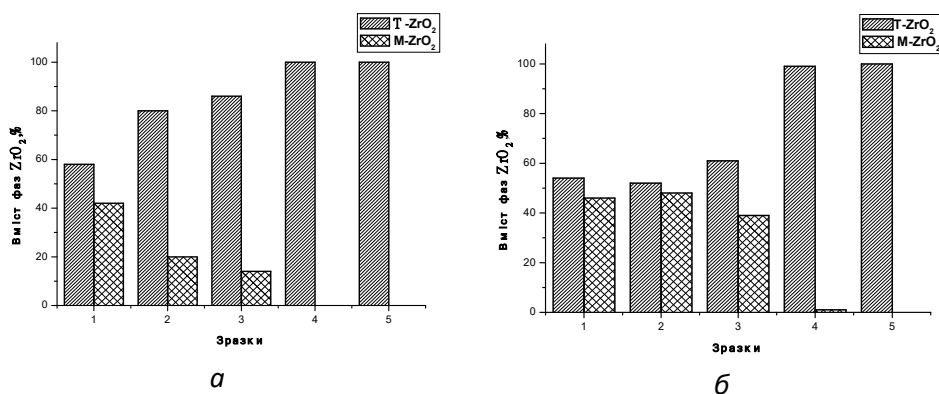


Рис. 2. Розподіл фаз у зразках $Zr(3Y)$ (1), $Zr(3Y2Ce)$ (2), $Zr(2,5Y5Ce)$ (3), $Zr(2Y8Ce)$ (4) та $Zr(12Ce)$ (5) після обробки в гідротермальних умовах протягом 7 (*a*) та 14 год (*б*).

утворились достатньо протяжні тріщини, яких на інших зразках зафіксовано не було. У зразку $Zr(3Y2Ce)$ (рис. 3, *б*) видно суттєве збільшення поруватості після повторного процесу старіння. Пори розташовані по зразку негомогенно, добре проявились дрібнозернисті фрагменти мікроструктури з розміром зерен 1—3 мкм, які вміщують суттєву кількість пор розміром до 1 мкм. Також утворились пори неправильної форми розміром до 4—5 мкм (рис. 3, *б*). Вказана мікроструктура виникла внаслідок суттєвого збільшення кількості фази $M-ZrO_2$ (від 20 до 48% після 2-го циклу старіння зразка $Zr(3Y2Ce)$). У зразку $Zr(2,5Y5Ce)$ найбільше збільшилась кількість $M-ZrO_2$ (від 14 до 39%) (рис. 2, *б*), що, відповідно, призвело до зростання поруватості (рис. 3, *в*). Присутні пори як округлої форми розміром 1—2 мкм, так і багатокутової неправильної та витягнутої форми розміром 5—7 мкм. Мікроструктура

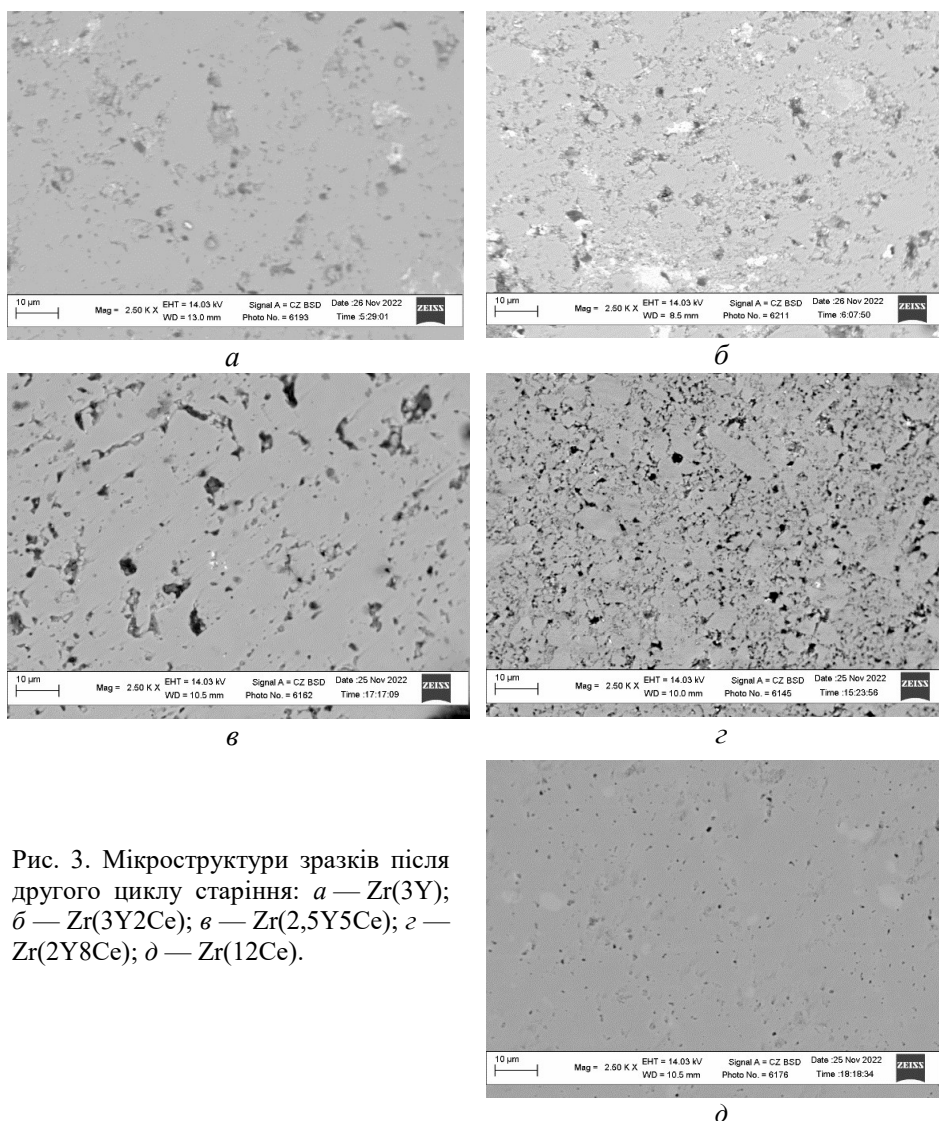


Рис. 3. Мікроструктури зразків після другого циклу старіння: *a* — Zr(3Y); *б* — Zr(3Y2Ce); *в* — Zr(2,5Y5Ce); *г* — Zr(2Y8Ce); *д* — Zr(12Ce).

зразка Zr(2Y8Ce) (рис. 3, *г*) після старіння 14 год суттєвих змін практично не зазнала, оскільки кількість фази $M\text{-ZrO}_2$, що утворилася, склала лише 1% (рис. 2, *б*). Більша кількість пор має розмір 1—2 мкм, також присутні пори розміром до 3 мкм. Витримка 14 год зразка Zr(12Ce) у гідротермальному середовищі призвела до несуттєвого збільшення розміру основної кількості пор (1—2 мкм), але утворилась певна кількість пор розміром до 1 мкм (рис. 3, *д*). Тобто за відсутності фазового перетворення $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$ в процесі старіння суттєвих змін мікроструктури зразка не встановлено.

Тверді розчини на основі ZrO_2 — це тверді розчини заміщення, тому фазові перетворення ZrO_2 можна контролювати наявністю кисневих вакансій [13] або заміщенням катіонів Zr^{4+} катіонами більшого розміру, що призводить до збільшення параметрів ґратки [14].

Коли в ZrO_2 додають оксид металу з валентністю, меншою, ніж у цирконію, для відновлення балансу заряду повинні утворитися або

міжвузлові атоми, або аніонні вакансії. Під час легування ZrO_2 катіон Zr^{4+} замінюється катіоном легуючого металу замість утворення міжвузлових атомів, оскільки енергія реакції для утворення кисневої вакансії набагато нижче, ніж для утворення міжвузлових атомів. Саме тому Y_2O_3 є ефективним стабілізатором для ZrO_2 , тому що кисневі вакансії стабілізують метастабільний Т- ZrO_2 . Координаційне число атома цирконію у тетрагональній фазі дорівнює восьми, а у моноклінній фазі — семи. Атоми цирконію мають тенденцію до координаційного числа нижче восьми за кімнатної температури, що робить тетрагональну фазу ZrO_2 метастабільною. Введення кисневих вакансій дозволяє оточувати катіон цирконію сімома кисневими аніонами замість восьми, зберігаючи при цьому структуру флюориту; це ефективно стабілізує високотемпературні фази ZrO_2 за кімнатної температури [15]. При стабілізації ZrO_2 оксидом церію, який є чотиривалентним, додаткові кисневі вакансії не виникають. Однак заміна катіона цирконію Zr^{4+} (0,0840 нм [16]) більшими за розміром катіонами Ce^{4+} (0,0970 нм [16]) призводить до збільшення параметрів ґратки, що, в свою чергу, забезпечує стабільність восьмикоординаційної групи аніона кисню за кімнатної температури й стійкість метастабільного Т- ZrO_2 [15].

Таким чином, при стабілізації твердих розчинів на основі ZrO_2 системи ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 паралельно діють два чинники: утворення кисневих вакансій через присутність Y_2O_3 та напруження, які виникають внаслідок наявності CeO_2 у складі твердих розчинів. Стабілізація твердого розчину на основі ZrO_2 у зразку $Zr(3Y)$ зумовлена виключно присутністю кисневих вакансій. У зразках $Zr(3Y2Ce)$, $Zr(2,5Y5Ce)$, $Zr(2Y8Ce)$ паралельно діють вказані два механізми, вплив яких визначається вмістом Y_2O_3 та CeO_2 у складі твердих розчинів на основі ZrO_2 . Стабілізація Т- ZrO_2 у зразку $Zr(12Ce)$ викликана напруженнями, що виникають в кристалічній ґратці.

У процесі ізотермічних витримок зразків $Zr(3Y)$, $Zr(3Y2Ce)$, $Zr(2,5Y5Ce)$, $Zr(2Y8Ce)$ та $Zr(12Ce)$ у вологому середовищі групи ОН проникають в ґратку ZrO_2 . Припускають [17], що кисень заповнює кисневі вакансії, а іони водню розміщуються в прилеглих міжвузлях. Присутність у зразку $Zr(3Y)$ численних кисневих вакансій, утворених внаслідок гетеровалентного заміщення іонів цирконію іонами ітрію, підвищує швидкість дифузії води більшою мірою, ніж в інших матеріалах. З цієї причини у вказаному зразку вже після першого циклу старіння утворилось 42% М- ZrO_2 (рис. 2, а) і кількість його збільшилась до 46% після другого циклу старіння (рис. 2, б). У зразку $Zr(3Y2Ce)$, де кількість Y_2O_3 переважає кількість CeO_2 , після першого циклу старіння утворилось 20% М- ZrO_2 (рис. 2, а), а після другого — 48% (рис. 2, б). Збільшення вмісту М- ZrO_2 у зразку $Zr(2,5Y5Ce)$ від 14 до 39% та поява $\approx 1\%$ М- ZrO у зразку $Zr(2Y8Ce)$ зумовлені, мабуть, поруватою структурою цих зразків.

Висновки

Під час старіння зразків системи ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 проходять два взаємопов'язаних процеси. Фазове перетворення Т- ZrO_2 \rightarrow М- ZrO_2 призводить до збільшення поруватості зразків, оскільки пов'язано зі зростанням об'єму. Це, в свою чергу, сприяє інтенсифікації старіння матеріалів. Тобто пори, що виникли після спікання та 7-годинної витримки, є додатковим чинником для проникнення вологи при

збільшенні терміну витримки зразків до 14 год у гідротермальних умовах. Це підвищує поруватість зразків і, як наслідок, прискорює у матеріалах фазове перетворення $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$. Особливості утворення твердого розчину при стабілізації діоксиду цирконію оксидом церію, суттєва перевага оксиду церію над Y_2O_3 у складі твердого розчину на основі ZrO_2 зразку $Zr(2Y_8Ce)$, фазове перетворення $F\text{-ZrO} \rightarrow T\text{-ZrO}$ в процесі спікання та формування гомогенної мікроструктури зразка $Zr(12Ce)$ сприяють підвищенню низькотемпературної фазової стабільності матеріалів системи $ZrO_2\text{—}Y_2O_3\text{—}CeO_2$.

Таким чином, ефективність підвищення низькотемпературної фазової стабільності матеріалів системи $ZrO_2\text{—}Y_2O_3\text{—}CeO_2$ залежить від збільшення вмісту CeO_2 у складі твердого розчину на основі ZrO_2 та формування регулярної мікроструктури матеріалів у процесі їх мікроструктурного проектування. У цьому випадку необхідно встановити таке співвідношення Y_2O_3 та CeO_2 у складі твердого розчину на основі ZrO_2 , яке б забезпечувало рівень характеристик міцності матеріалів відповідно до їх призначення.

Список літератури

1. Hannink H.J. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83 (3). P. 461—487. doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x
2. Gremillard L., Martin L., Zych L., Crosnier E., Chevalier J., Charbouillot A., Sainsot P., Espinouse J., Aurelle J.-L. Combining ageing and wear to assess the durability of zirconia-based ceramic heads for total hip arthroplasty. *Acta Biomaterialia*. 2013. Vol. 9. P. 7545—7555. doi: 10.1016/j.actbio.2013.03.030
3. Ramesh S., Sara Lee K.Y., Tan C.Y. A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, is. 17. P. 20620—20634. doi:10.1016/j.ceramint.2018.08.216
4. Deville S., Gremillard L., Chevalier J., and Fantozzi G. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttrium-stabilized zirconia. *J. Biomed. Mater. Res. B.* 2005. Vol. 72. P. 239—245. doi: 10.1002/jbm.b.30123
5. Harada K., Shinya A., Gomi H., Hatano Y., Shinya A., and Raigrodski A.J. Effect of accelerated aging on the fracture toughness of zirconias. *J. Prosthet. Dent.* 2016. Vol. 115. P. 215—223. doi: 10.1016/j.prosdent.2015.08.020
6. Deville S., Chevalier J., Gremillard L. Influence of surface finish on residual stress on the aging sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*. 2006. Vol. 27. P. 2186—2192. doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.11.021
7. Youkang Y., Jinyang X., Min J., Linfeng L., Ming Ch. Review article a critical review on sintering and mechanical processing of 3Y-TZP ceramics. *Ceram. Int.* 2023. Vol. 49. P. 1549—1571. doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.159
8. Condé P.H., Prado Ol., Dapieve K.S., Bastos-Campos T.M., Valandro L.F., Marques de Melo R. Effect of hydrothermal and mechanical aging on the fatigue performance of high-translucency zirconias. *Dental Mater.* 2022. Vol. 38. P. 1060—1071. doi.org/10.1016/j.dental.2022.04.021
9. Марек І.О., Рубан О.К., Редько В.П., Даниленко М.І., Корній С.А., Дуднік О.В. Фізико-хімічні властивості нанокристалічних порошків системи $ZrO_2\text{—}Y_2O_3\text{—}CeO_2$, одержаних гідротермальним методом. *Порошкова металургія*. 2019. № 3/4. С. 3—12.
10. Марек І.О., Дуднік О.В., Корній С.А., Редько В.П., Даниленко М.І., Рубан О.К. Вплив термічної обробки в інтервалі 400—1300 °С на властивості

нанокристалічних порошків системи ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 . *Порошкова металургія*. 2021. № 7/8. С. 3—15.

11. Chevalier J., Gremillard L., Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2007. Vol. 37. P. 1—32. doi:10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250
12. Заводинский В.Г. Исследование механизма фазовой стабильности диоксида циркония, легированного магнием и кальцием. *Перспективные материалы*. 2005. № 2. С. 5—9.
13. Ping L., I-Wei Ch., James P.-H.E. Effect of dopants on zirconia stabilization — an X-ray absorption study: I. Trivalent dopants. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1994. Vol. 77, No. 1. P. 118—128.
14. Ping L., I-Wei Ch., James P.-H. E. Effect of dopants on zirconia stabilization — an X-ray absorption study: II. Tetravalent dopants. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1994. Vol. 77, No. 5. P. 1281—1288.
15. Jiang Sh., Huang X., He Zh., Buyers A. Phase transformation and lattice parameter changes of non-trivalent rare earth-doped YSZ as a function of temperature. *JME-PEG*. 2018. Vol. 27. P. 2263—2270. doi: 10.1007/s11665-018-3159-3
16. Shannon R.D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. A32. P. 751—767. doi.org/10.1107/S0567739476001551
17. Manicone P.F., Lommetti P.R., Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *J. Dentistry*. 2007. Vol. 35. P. 819—826. doi: 10.1016/j.jdent.2007.07.008

References

1. Hannink, H. J. (2000). Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 83 (3), pp. 461—487. doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x
2. Gremillard, L., Martin, L., Zych, L., Crosnier, E., Chevalier, J., Charbouillot, A., Sainsot, P., Espinouse, J., Aurelle, J.-L. (2013). Combining ageing and wear to assess the durability of zirconia-based ceramic heads for total hip arthroplasty. *Acta Biomaterialia*, Vol. 9, pp. 7545—7555. doi: 10.1016/j.actbio.2013.03.030
3. Ramesh, S., Sara, Lee, K. Y., Tan, C. Y. (2018). A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics. *Ceram. Int.*, Vol. 44, is. 17, pp. 20620—20634. doi:10.1016/j.ceramint.2018.08.216
4. Deville, S., Gremillard, L., Chevalier, J., and Fantozzi, G. (2005). A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttrium-stabilized zirconia. *J. Biomed. Mater. Res. B.*, Vol. 72, pp. 239—245. doi:10.1002/jbm.b.30123
5. Harada, K., Shinya, A., Gomi, H., Hatano, Y., Shinya, A., and Raigrodski, A. J. (2016). Effect of accelerated aging on the fracture toughness of zirconias. *J. Prosthet. Dent.*, Vol. 115, pp. 215—223. doi: 10.1016/j.prosdent.2015.08.020
6. Deville, S., Chevalier, J., Gremillard, L. (2006). Influence of surface finish on the residual stress on the aging sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*, Vol. 27, pp. 2186—2192. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.11.021
7. Youkang, Y., Jinyang, X., Min, J., Linfeng, L., Ming, Ch. (2023). Review article a critical review on sintering and mechanical processing of 3Y-TZP ceramics. *Ceramics Int.*, Vol. 49, pp. 1549—1571. doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.159
8. Condé, P. H., Prado, Ol., Dapieve, K. S., Bastos-Campos, T. M., Valandro, L. F., Marques de Melo, R. (2022). Effect of hydrothermal and mechanical aging on the fatigue performance of high-translucency zirconias. *Dental Mater.*, Vol. 38, pp. 1060—1071. doi.org/10.1016/j.dental.2022.04.021
9. Marek, I. O., Ruban, O. K., Red'ko, V. P., Danylenko, M. I., Korniy, S. A., Dudnik, O. V. (2019). Physicochemical properties of nanocrystalline powders of the ZrO_2 —

- Y_2O_3 — CeO_2 system obtained by the hydrothermal method. Poroshkova metalurgiya, No. 3/4, pp. 3—12 [in Ukrainian].
10. Marek, I. O., Dudnik, O. V., Korniy, S. A., Red'ko, V. P., Danylenko, M. I., Ruban, O. K. (2021). Effect of heat treatment in the range of 400—1300 °C on the properties of nanocrystalline powders of the ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 system. Poroshkova metalurgiya, No. 7/8, pp. 3—15 [in Ukrainian].
 11. Chevalier, J., Gremillard, L., Deville, S. (2007). Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. Annu. Rev. Mater. Res., Vol. 37, pp. 1—32. doi:10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250
 12. Zavodinsky, V. G. (2005). Investigation of the phase stability mechanism of zirconium dioxide doped with magnesium and calcium. Perspektivnye materialy, No. 2, pp. 5—9 [in Russian].
 13. Ping, L., I-Wei, Ch., James, P.-H.E. (1994). Effect of dopants on zirconia stabilization — an X-ray absorption study: I. Trivalent dopants. J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 77, No. 1, pp. 118—128.
 14. Ping, L., I-Wei, Ch., James, P.-H. E. (1994). Effect of dopants on zirconia stabilization — an X-ray absorption study: II. Tetravalent dopants. J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 77, No. 5, pp. 1281—1288.
 15. Jiang, Sh., Huang, X., He, Zh., Buyers, A. (2018). Phase transformation and lattice parameter changes of non-trivalent rare earth-doped YSZ as a function of temperature. JME-PEG, Vol. 27, pp. 2263—2270. doi: 10.1007/s11665-018-3159-3
 16. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallogr., Vol. A32, pp. 751—767. doi.org/10.1107/ S0567739476001551
 17. Manicone, P. F., Lommetti, P. R., Raffaelli, L. (2007). An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. J. Dentistry, Vol. 35, pp. 819—826. doi: 10.1016/j.jdent. 2007.07.008

**Low-temperature phase stability of ceramics
in the ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 system produced after heat treatment
of the starting powders at 850 °C**

I. O. Marek^{1*}, O. V. Dudnik¹, V. A. Vynar², V. P. Red'ko¹, O. K. Ruban¹

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv

*E-mail: Mega_marekira@ukr.net

²Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv

The low-temperature phase stability of materials in the ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 system with compositions, % (mol.): $97ZrO_2$ — $3Y_2O_3$; $95ZrO_2$ — $3Y_2O_3$ — $2CeO_2$; $92,5ZrO_2$ — $2,5Y_2O_3$ — $5CeO_2$; $90ZrO_2$ — $2Y_2O_3$ — $8CeO_2$; $88ZrO_2$ — $12CeO_2$ was studied. Treatment of materials in hydrothermal conditions under an increased holding time (14 hours) was used. The starting powders were produced by the hydrothermal synthesis in an alkaline medium and heat-treated at 850 °C. The samples were sintered at 1350 °C. The materials properties were investigated by the X-ray phase analysis and electron microscopy. The aging stability of ceramics was determined by the degree of phase transformation $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ under experimental conditions. Porous microstructures were formed in the samples, which differ in the size distribution of both grains and pores. A characteristic feature is the presence of various amounts of fine-grained fragments with a regular microstructure and the formation of both rounded and elongated grains. The phase transformation $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ leads to an increase of the samples porosity. This, in turn, contributes to the intensification of the ceramics aging. After 14 h the phase transformation $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ was found in four samples. In the sample $97ZrO_2$ — $3Y_2O_3$, 46% of $M-ZrO_2$ was formed; in the $95ZrO_2$ — $3Y_2O_3$ — $2CeO_2$ sample, 48% of $M-ZrO_2$ was formed; in the $92,5ZrO_2$ — $2,5Y_2O_3$ — $5CeO_2$

sample, 39% of $M\text{-ZrO}_2$ was formed. In the $90\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}8\text{CeO}_2$ sample $\approx 1\%$ of $M\text{-ZrO}_2$ appeared, and in the $88\text{ZrO}_2\text{-}12\text{CeO}_2$ sample $M\text{-ZrO}_2$ was not identified. Formation features of the solid solution during the doping of zirconia with yttrium oxide and cerium oxide, the amount of cerium oxide in a ZrO_2 -based solid solution, the phase transformation $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ during the sintering and the formation of a homogeneous microstructure contribute to increasing the low-temperature phase stability of samples both $90\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}8\text{CeO}_2$ and $88\text{ZrO}_2\text{-}12\text{CeO}_2$ composition. During the microstructural design of ceramics in the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ system with increased low-temperature phase stability, it is necessary to establish such a ratio of Y_2O_3 and CeO_2 in the solid solution based on ZrO_2 that would provide the necessary strength behavior according to the ceramics use.

Keywords: $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ system, ZrO_2 -based solid solution, $M\text{-ZrO}_2$ phase, aging, low-temperature phase stability.