

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

МАРЕК Ірина Олегівна



УДК 541.1+541.182 +546.651/659

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНИХ
ПОРОШКІВ СИСТЕМИ ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

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

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

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Гречанюк Віра Григорівна,
Київський національний університет
будівництва і архітектури МОН України,
завідувач кафедри хімії

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

Захист відбудеться “5” травня 2021 р. о 14-00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий “ 03” квітня 2021 р.

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

В.П.Красовський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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- $ZrO \rightarrow$ 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 поєднувати 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- $ZrO_2 \rightarrow$ M- ZrO_2 , так і на кінетику процесу.

Досягненню мети зберегти метастабільний стан T- ZrO_2 , здатного до перетворення під дією прикладеного навантаження, сприяє комплексний підхід до всіх етапів створення матеріалів, починаючи від одержання вихідних нанокристалічних порошків. Властивості вихідних порошків залежать від методу їх одержання. Для отримання нанокристалічних порошків 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 порошків 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 $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$.

Максимально високий вміст метастабільної фази T-ZrO₂ визначає як унікальні характеристики міцності, так і схильність до низькотемпературної деградації властивостей («старіння») у присутності вологи матеріалів на основі ZrO₂. Старіння відбувається шляхом поступового перетворення T-ZrO₂ → M-ZrO₂ на поверхні, що призводить до мікророзтріскування і поверхневої шорсткості. Спрямоване керування мартенситним фазовим перетворенням необхідне для мікроструктурного проектування матеріалів на основі ZrO₂ 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 порошків на основі ZrO₂ системи ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂ в процесі одержання та термічної обробки є **актуальною задачею**, яку вирішують при створенні трансформаційно-зміцнених матеріалів на основі ZrO₂ 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 ПІМ 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 pp.); 0115U002111 «Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах Al₂O₃-ZrO₂-NiO і Al₂O₃-TiO₂-Y₂O₃ та створення наукових основ розробки нових високотехнологічних керамічних матеріалів конструкційного та медичного призначення» (2015–2017 pp.); 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 pp.); 0117U000258 «Розробка оксидних матеріалів на основі ZrO₂, комплексно легованого оксидами гадолінію, лантану, ітрію, церію, для створення нового покоління теплозахисних покриттів на деталях газотурбінних двигунів» (2017–2021 pp.); 0118U001054 «Дослідження фазовий рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах Al₂O₃-TiO-Ln₂O₃, де Ln=(Nd, Er, Yb) і Al₂O₃-ZrO₂-CoO та створення фізико-хімічних основ мікроструктурного проектування композиційних матеріалів функціонального і конструкційного призначення з нанокристалічних порошків» (2018–2020 pp.); 0118U006214 «Створення біоматеріалів з остеоіндуктивними властивостями для відновлення кісткової тканини та функцій травмованих кісток» (2018–2019 pp.); 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 pp.); 0221U102477 «Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах, що вміщують Al₂O₃, TiO₂, Ln₂O₃ (де Ln – La, Er, Dy, Yb); створення фізико-хімічних засад розробки нових багатокомпонентних матеріалів на основі системи

ZrO₂–Y₂O₃–CeO₂–Al₂O₃ та стекло і волокон з розплавів гірських порід типу базальтів» (2021–2023 рр).

Мета і завдання дослідження. Мета – Встановити вплив складу твердого розчину на основі ZrO₂ на фізико-хімічні властивості нанодисперсних та нанокристалічних порошків системи ZrO₂–Y₂O₃–CeO₂. Дослідити низькотемпературну фазову стабільність матеріалів з одержаних порошків.

Завдання дослідження:

1. Одержати методом гідротермального синтезу у лужному середовищі нанодисперсні порошки системи ZrO₂–Y₂O₃–CeO₂ при різному співвідношенні оксидів ітрію та церію у складі твердого розчину на основі ZrO₂.
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 ZrO₂ системи ZrO₂–Y₂O₃–CeO₂.

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 ZrO₂, стабілізованого оксидами ітрію, церію та сумісно стабілізованого вказаними оксидами.
2. Вивчено вплив складу твердого розчину на основі ZrO₂ на фізико-хімічні властивості одержаних нанодисперсних та нанокристалічних порошків в процесі термічної обробки. Показано, що в порошках утворюється фаза Т-ZrO₂, здатність якої до фазового переходу метастабільний Т-ZrO₂→М-ZrO₂ підвищується при збільшенні вмісту CeO₂ у складі твердого розчину на основі ZrO₂.
3. Визначено особливості еволюції мікроструктурних складових одержаних порошків. Показано відсутність росту первинних частинок при нагріванні до 1150 °С.
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 °С.

Практичне значення одержаних результатів. Визначені фізико-хімічні властивості одержаних порошків при термічній обробці в інтервалі 400–1300 °С

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-РVD). 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. Мелах 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 “Материаловедение тугоплавких соединений” (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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У **першому розділі** представлено критичний огляд друкованих джерел за темою дисертаційної роботи. Показано, що властивості матеріалів на основі ZrO_2 , визначаються дією механізму трансформаційного зміцнення, що обумовлює необхідність збереження в них метастабільного тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2 (Т- ZrO_2), здатного до контрольованого фазового перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ (моноклінний твердий розчин на основі ZrO_2). На основі аналізу даних літератури про фазові рівноваги в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, ZrO_2-CeO_2 , $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ визначено, що в системі $ZrO_2-Y_2O_3$ максимальна розчинність Y_2O_3 в Т- ZrO_2 не перевищує 4–4,5 мол. % (Y-TZP), а в системі ZrO_2-CeO_2 Т- ZrO_2 існує в інтервалі концентрацій CeO_2 до 18 мол.% (Ce-TZP). 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 . При зазначених температурах розчинність Y_2O_3 в Т- ZrO_2 досягає 2 мол. %, а CeO_2 – 18 мол.%. 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 .

Показано, що матеріали системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ поєднують високу міцність Y-TZP з високим критичним коефіцієнтом в'язкості руйнування (K_{Ic}) та стійкістю до процесу старіння Ce-TZP. Визначено, що в цих дрібнозернистих матеріалах фаза Т- ZrO_2 зберігається не тільки до кімнатної температури, але і до 77 К (-196 °С). Основний механізм зміцнення матеріалів вказаної системи – трансформаційне зміцнення. Домінуючу роль в гранично досяжних властивостях матеріалів вказаної системи грає здатність до перетворення метастабільних зерен Т- ZrO_2 під впливом напруження в зоні поширення тріщини. Діапазон вмісту стабілізаторів, що забезпечують оптимальну міцність і в'язкість матеріалів вказаної системи, остаточно не визначено.

Розглянуто особливості фазових перетворень метастабільних твердих розчинів на основі ZrO_2 і показано, що мартенситне фазове перетворення Т- $ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ зазвичай бездифузійне і проявляє атермальну кінетику. Кращими критеріями для характеристики мартенситного перетворення є геометричні та кристалографічні фактори, а не кінетика. Проаналізовано концепції існування метастабільних фаз ZrO_2 від кімнатної температури до 600–800 °С. Показано, що на стабілізацію високотемпературних фаз в твердих розчинах заміщення на основі ZrO_2 впливає іонний радіус стабілізуючого катіона і наявність кисневих вакансій. Стабільність Т- ZrO_2 при кімнатній температурі може бути змінена або шляхом збільшення параметрів ґратки (при стабілізації CeO_2), або шляхом введення кисневих вакансій (при стабілізації Y_2O_3).

Представлено теорії, які використовують для пояснення старіння матеріалів на основі ZrO_2 у вологому середовищі. Показано, що старіння відбувається шляхом поступального перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ на поверхні, що призводить до мікророзтріскування і поверхневої шорсткості.

Показано, що для виготовлення вихідних нанокристалічних порошків системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ використовують різноманітні методи – сумісного осадження, гідротермальний, золь–гель, плазмохімічний та інші. Відсутність універсального методу, який відповідав би вимогам створення будь-якого матеріалу, обумовлює необхідність нових підходів до існуючих методів. Зокрема, методу гідротермального синтезу у лужному середовищі. На основі аналізу даних літератури сформульовано мету та завдання дослідження.

У другому розділі обґрунтовано вибір об'єктів дослідження, представлено метод синтезу вихідних нанодисперсних порошків, розглянуто методи, які використано для дослідження їх властивостей.

Вихідні нанодисперсні суміші одержано методом гідротермального синтезу у лужному середовищі (ГТС) з попередньо сумісно осаджених гідроксидів цирконію, ітрію, церію. При проведенні гідротермального синтезу використано лише вологу (15–20%), яка залишилась в осадах сумісно осаджених гідроксидів вихідних компонентів після кип'ятіння, фільтрації, попередньої сушки. Додатково дистильовану воду не використовували. ГТС нанодисперсних порошків у лужному середовищі проведено в лабораторному автоклаві при 225 °С протягом 4 год. Тиск в автоклаві (1,6 МПа) відповідав тиску насиченої пари води при цій температурі. Після синтезу сформувалась система осад-маточний розчин. Склади одержаних нанодисперсних сумішей наведено у табл. 1. Для вивчення особливостей варіювання фізико-хімічними властивостями нанокристалічних порошків, одержаних з нанодисперсних сумішей, проведено термічну обробку сумішей в інтервалі 400–1300 °С у лабораторній електропечі SNOL 7.2/1100 та муфельній печі.

Таблиця 1 – Склади сумішей, одержаних гідротермальним синтезом

№ п/п	Склад (мол.%)	Умовне позначення
1	$97ZrO_2 - 3Y_2O_3$	Zr(3Y)
2	$95ZrO_2 - 3Y_2O_3 - 2CeO_2$	Zr(3Y2Ce)
3	$92,5ZrO_2 - 2,5Y_2O_3 - 5CeO_2$	Zr(2,5Y5Ce)
4	$90ZrO_2 - 2Y_2O_3 - 8CeO_2$	Zr(2Y8Ce)
5	$88ZrO_2 - 12CeO_2$	Zr(12Ce)

У третьому розділі визначено фізико-хімічні властивості нанодисперсних та нанокристалічних порошків системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ після одержання та термічної обробки при 400–1300 °С. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу показали, що склад сумішей Zr(3Y), Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce), Zr(12Ce) після гідротермального синтезу у лужному середовищі практично відповідає розрахованому, а домішки (CaO, HfO₂, La₂O₃, Nd₂O₃) в сумі становлять не більше 1 мас.%.

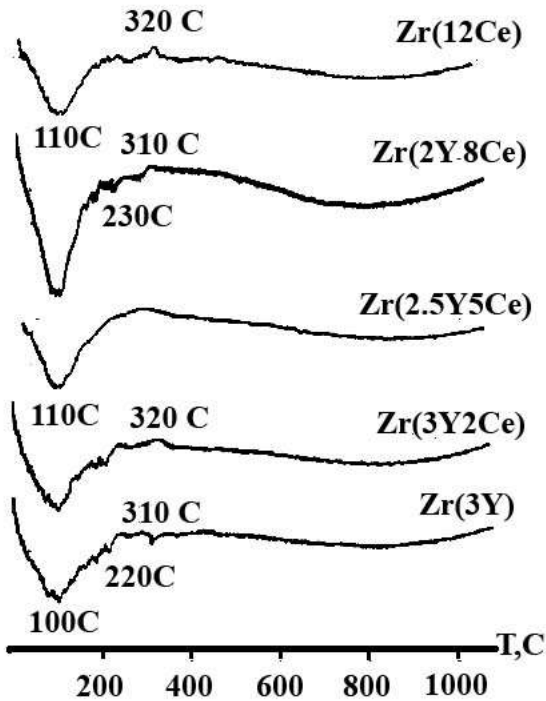


Рис. 1 – Залежності ДТА нанодисперсних порошків системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ після гідротермального синтезу.

Термічні криві ДТА з дериватограм одержаних порошків представлено на Рис. 1. На всіх кривих ДТА виявлено інтенсивні ендотермічні ефекти з мінімумами при 100–110 °С, що супроводжуються втратою ваги на 5–9 % і які пов'язані з видаленням адсорбованої вологи з одержаних порошків. Незначні ендотермічні ефекти, також пов'язані з виділенням залишкової вологи, зафіксовано при 220–230 °С, але вони не супроводжуються суттєвими втратами ваги. Гострі екзотермічні ефекти на кривих ДТА порошків $Zr(12Ce)$, $Zr(2Y8Ce)$, $Zr(3Y2Ce)$ та пологий у порошку $Zr(2,5Y5Ce)$ при 310–320 °С пов'язано з кристалізацією аморфної фази, що залишилась після ГТС у лужному середовищі. Характер виділення адсорбованої вологи у одержаних порошках корелює з їх хімічним складом: при наявності у твердому розчині на основі ZrO_2 оксиду церію вказаний процес інтенсифікується.

Фізико-хімічні властивості вихідних порошків наведено в Таблиці 2. Морфологію первинних частинок представлено на Рис. 2. В порошках сформувалася трирівнева структура: первинні частинки–агрегати–агломерати. Розмір первинних частинок округлої форми до 5 нм. Пряме розділення ґраток (Рис. 2) підтверджує, що кристалізація твердих розчинів на основі ZrO_2 в нанодисперсних порошках $Zr(3Y)$, $Zr(3Y2Ce)$, $Zr(2,5Y5Ce)$, $Zr(2Y8Ce)$, $Zr(12Ce)$ проходить в процесі ГТС. Утворення низькотемпературного метастабільного F- ZrO_2 зумовлює нерівноважний стан одержаних порошків та їх підвищену активність у процесі створення композитів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$.

Таблиця 2 – 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- $ZrO_2/7$	5,161	137,50

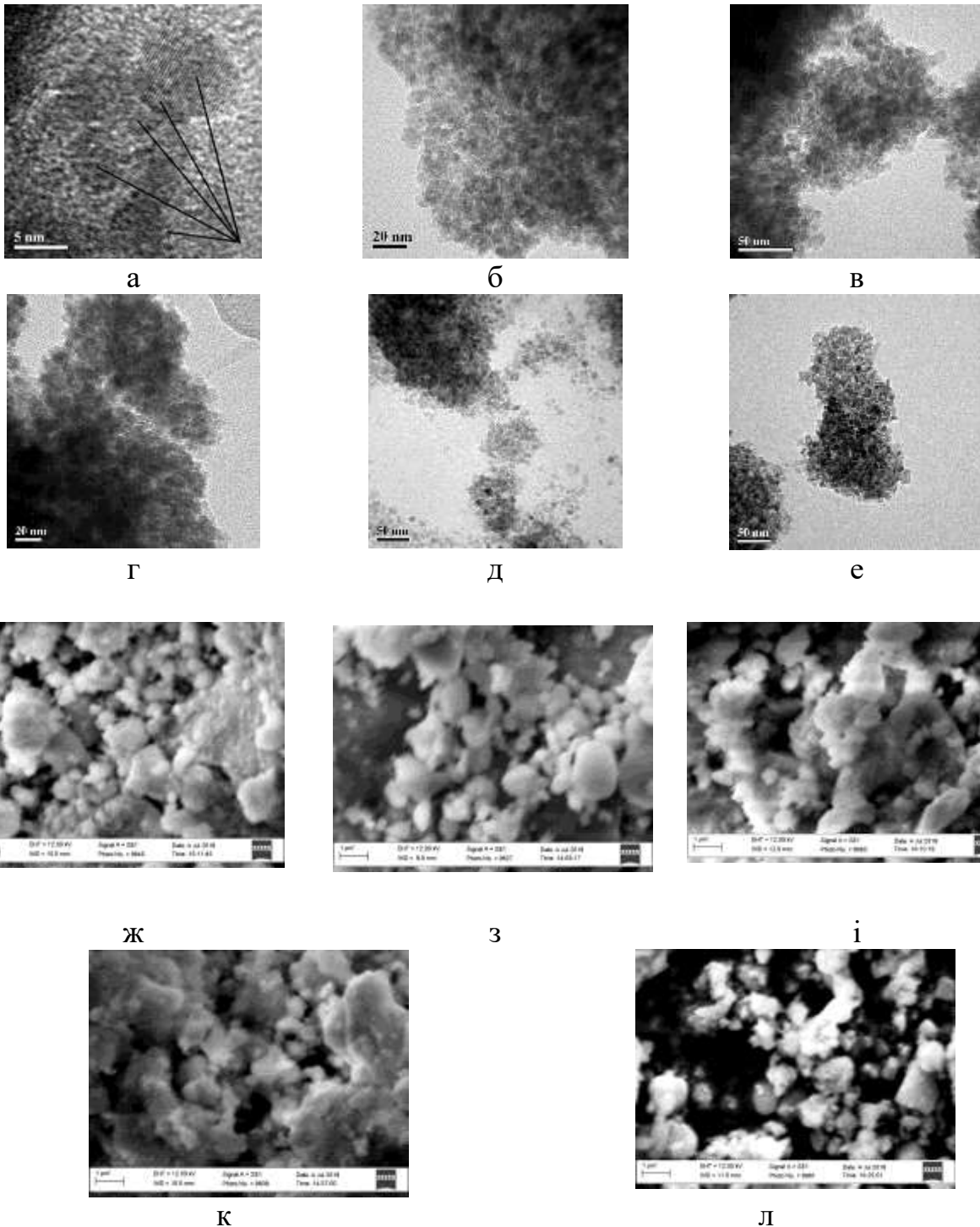


Рис. 2 – Морфологія первинних частинок (а), агрегатів (б–е) та агломератів (ж–л) порошків системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ після гідротермального синтезу: б, ж – $Zr(3Y)$; в, з – $Zr(3Y_2Ce)$; г, и – $Zr(2,5Y_5Ce)$; д, к – $Zr(2Y_8Ce)$; е, л – $Zr(12Ce)$

Фазовий склад гідротермальних нанокристалічних порошків в результаті термічної обробки за даними РФА наведено в Таблиці 3.

За даними РФА, фазове перетворення метастабільного $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ розпочинається при $700\text{ }^\circ\text{C}$ та завершується при $850\text{ }^\circ\text{C}$. На відміну від цього, в порошку $Zr(12Ce)$ після $700\text{ }^\circ\text{C}$ та $850\text{ }^\circ\text{C}$ зафіксовані лише сліди $T-ZrO_2$, а фазове перетворення $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ завершується при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, тобто, за даними РФА,

температура фазового перетворення метастабільного $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ у вказаному порошку підвищується на $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Таблиця 3).

Таблиця 3 – Фазовий складу порошоків в процесі термічної обробки за даними РФА

Склад	Температура термічної обробки, $^\circ\text{C}$							
	Вихідні	400	550	700	850	1000	1150	1300
Zr(3Y)	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ , сліди T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂
Zr(3Y2Ce)	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ , сліди T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂
Zr(2,5Y5Ce)	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ , сліди T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂
Zr(2Y8Ce)	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ , сліди T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂
Zr(12Ce)	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ , сліди T-ZrO ₂	F-ZrO ₂ , сліди T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	T-ZrO ₂

Мікроструктурні дослідження, виконані методом петрографії, показали, що фазове перетворення $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ починається вже після $400\text{ }^\circ\text{C}$. 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 порошоків Zr(3Y), Zr(3Y2Ce), Zr(2,5Y5Ce), Zr(2Y8Ce), Zr(12Ce) супроводжується зсувом дифракційних рефлексів (111) та (200) ZrO_2 на рентгенограмах. Параметри кристалічних ґраток порошоків після термічної обробки представлено у дисертації.

Тверді розчини на основі ZrO_2 з Y_2O_3 та CeO_2 – це тверді розчини заміщення. Залежності об'ємів елементарних комірок всіх порошоків від температури термічної обробки представлено на рис. 3. Для порошоків Zr(3Y), Zr(2,5Y5Ce) та Zr(2,5Y5Ce) спостерігається практично монотонне збільшення об'єму елементарної комірки T-ZrO₂ при термічній обробці в інтервалі $850\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$, для порошку Zr(12Ce) об'єм елементарної комірки T-ZrO₂ несуттєво залежить від температури у вказаному інтервалі, а для порошку Zr(2Y8Ce) монотонність відсутня. 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.

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

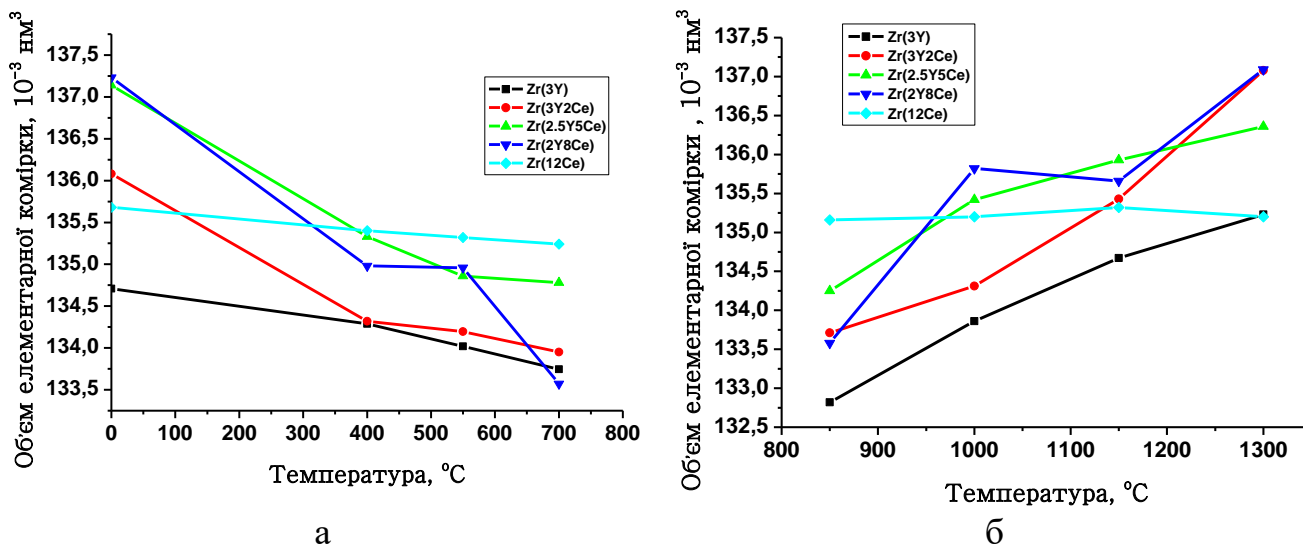


Рис. 3 – Залежність об'ємів елементарних комірок синтезованих порошків від температури термічної обробки: а – F-ZrO₂, б – T-ZrO₂

тетрагональної, що визначається відношенням параметрів елементарної комірки c/a . Залежність ступеня тетрагональності кристалічних ґраток порошків від температури термічної обробки представлена на Рис. 4.

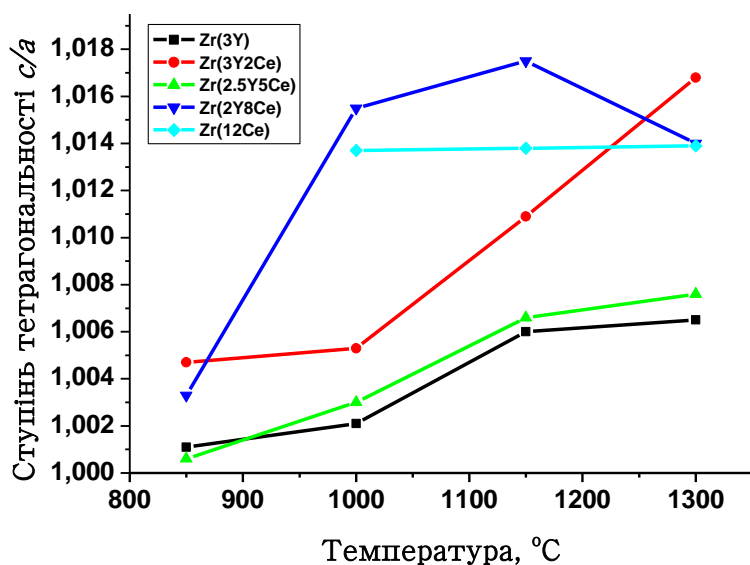


Рис. 4 – Залежність ступеня тетрагональності кристалічних ґраток нанокристалічних порошків від температури термічної обробки

кристалічності дещо знижується і після 1300 $^{\circ}\text{C}$ майже дорівнює значенню для порошку Zr(12Ce). Одержані дані показують, що в порошках утворюється фаза T-ZrO₂, здатність якої до фазового переходу T-ZrO₂ → M-ZrO₂ збільшується при сумісній стабілізації ZrO₂ оксидами ітрію та церію. Це підвищує ефективність дії механізму трансформаційного зміцнення в керамічних матеріалах на основі твердих розчинів ZrO₂ (Y₂O₃, CeO₂).

Використання сумісної стабілізації ZrO₂ оксидами ітрію та церію призводить до збільшення ступеня тетрагональності порошків. Співвідношення c/a для порошків Zr(3Y2Ce), Zr(2.5Y5Ce), Zr(2Y8Ce), Zr(12Ce) зі незначними коливаннями перевищує вказане значення для порошку Zr(3Y) в інтервалі 850 – 1300 $^{\circ}\text{C}$. При збільшенні температури термічної обробки порошків ступінь тетрагональності збільшується і набуває максимальних значень після 1300 $^{\circ}\text{C}$. Виняток – порошок Zr(2Y8Ce), в якому ступінь

Відповідно до розрахунків за формулою Шерера визначено, що в умовах експерименту (час витримки 2 год) фазове перетворення $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ в інтервалі 400–850 °С супроводжується збільшенням розміру первинних частинок твердого розчину на основі ZrO_2 у 2–2,5 рази. Після завершення вказаного фазового перетворення зростання первинних частинок прискорюється і після 1300 °С досягає 20–25 нм.

Залежності питомої поверхні порошків від температури термічної обробки представлено на Рис. 5. Характер зміни питомої поверхні порошків обумовлено фазовим переходом $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$, який за даними РФА проходить в інтервалі 700–850 °С для порошків $Zr(3Y)$, $Zr(3Y2Ce)$, $Zr(2Y8Ce)$, $Zr(2,5Y5Ce)$ та 700–1000 °С для порошку $Zr(12Ce)$, а також спіканням порошків вище 1000 °С. Певний вплив на зміну питомою поверхні порошків в процесі термічної обробки має поруватість агломератів.

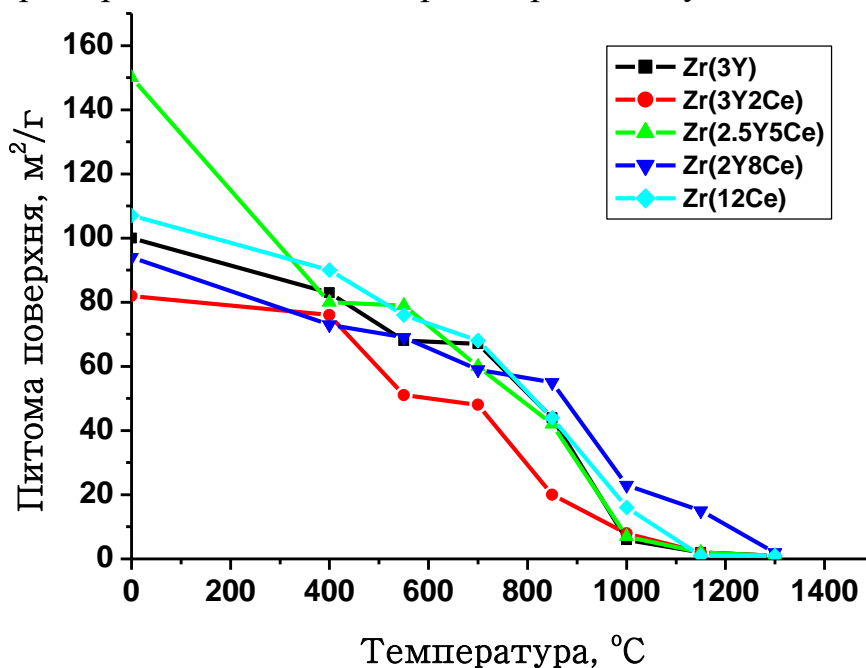


Рис. 5 – Залежність питомої поверхні порошків від температури термічної обробки

В процесі термічної обробки морфологія всіх порошків змінюється топологічно безперервно. Агломерати зберігають форму, що утворилась після ГТС, але ущільнюються і, відповідно, зменшуються за розміром.

Розрахунки розмірів первинних частинок порошків за даними питомої поверхні показали відсутність монотонного зростання їх розмірів. На прикладі порошку $Zr(2Y8Ce)$ визначено, що до 850 °С розмір первинних частинок змінюється від 11 нм до 17 нм, а потім відбувається збільшення у два етапи: у $\sim 3,8$ рази до 1150 °С (43–66 нм) та у $\sim 7,6$ рази до 1350 °С (50 нм).

Дослідження нанокристалічного порошку $Zr(2Y8Ce)$ за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності (Рис. 6) показало, що в процесі гідротермального синтезу та після 400 °С утворились первинні частинки округлої форми розміром 5–10 нм. Чітка границя між окремими частинками не виявляється. Фазове перетворення $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ супроводжується утворенням в частинках кінцевої фази з доменною субструктурою. На Рис. 6, б видно, що утворились поодинокі частинки, що містять двійники. Форма такої частинки наближається до дитетрагональної – однієї з простих форм тетрагональної сингонії. За результатами дослідження, виконаного методом петрографії, визначено, що фазовий перехід $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ в порошку $Zr(2Y8Ce)$ починається

раніше, ніж зафіксовано за даними РФА. Після 550 °С нанокристалічний порошок $Zr(2Y_8Ce)$ складається з частинок як округлої, так і дитетрагональної форми розміром до 10 нм (рис. б, в), чітка границя між частинками проявляється лише в

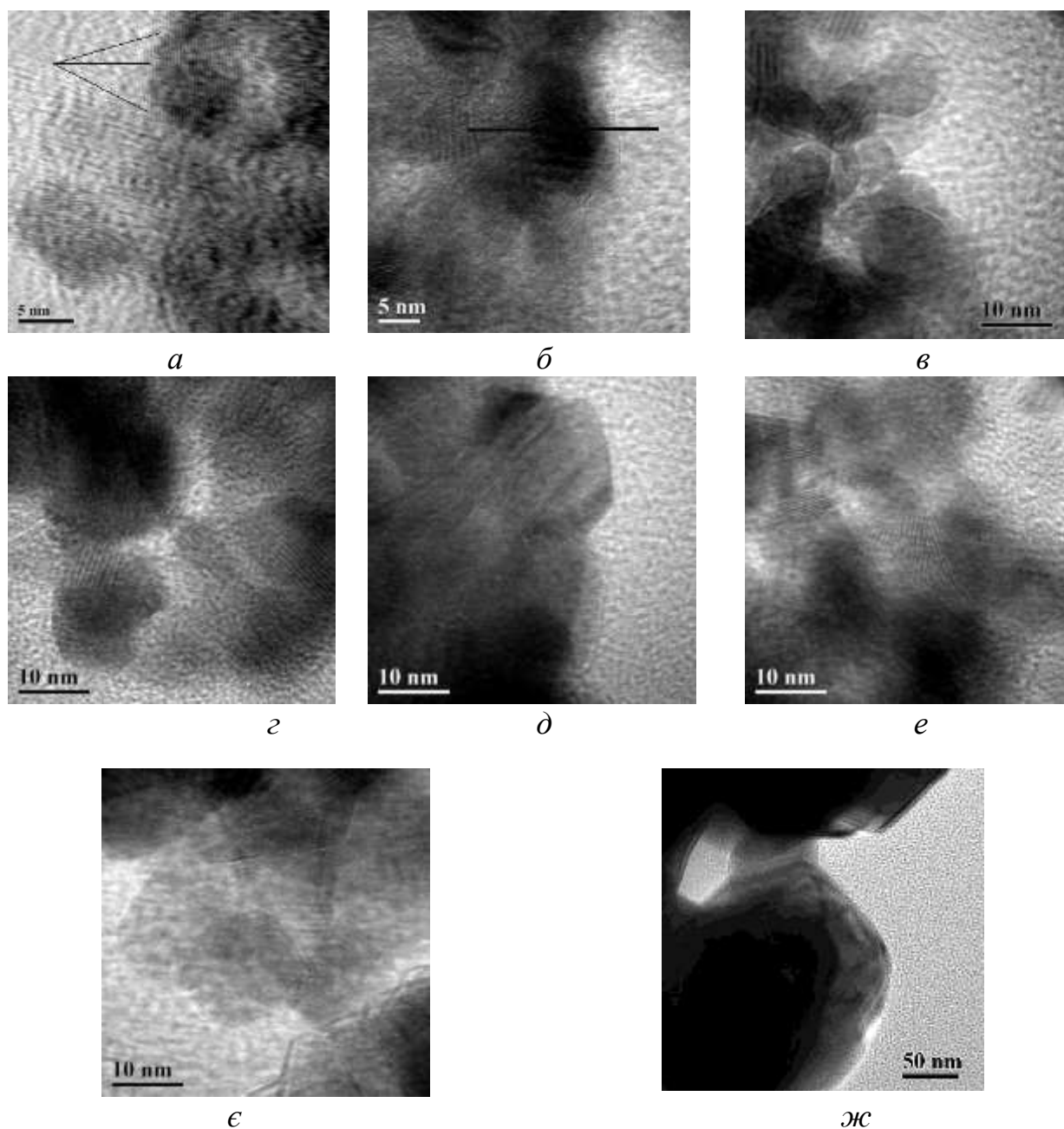


Рис. 6 – Електронно-мікроскопічні дослідження високої роздільної здатності нанокристалічного порошку $Zr(2Y_8Ce)$ після гідротермального синтезу (а) та термічної обробки при : б – 400 °С; в – 550 °С; г – 700 °С; д – 850 °С; е – 1000 °С; є – 1150 °С; ж – 1300 °С.

окремих групах. Фазове перетворення $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ триває. Після 700 °С в порошок з'являються сліди $T-ZrO_2$ (Таблиця 2) та збільшується кількість первинних частинок, що містять двійники (рис. б, г), розмір частинок незначно перевищує 10 нм. Завершення фазового перетворення $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ після 850 °С супроводжується формуванням частинок $T-ZrO_2$ дитетрагональної форми, які

містять двійники. Розмір частинок збільшується до ~ 20 нм (рис.6, д). Початкова стадія спікання порошку $Zr(2Y_8Ce)$ визначається процесами, що проходять в агрегатах та агломератах, при цьому розмір первинних частинок до $1150^\circ C$ майже не змінюється. Підвищення температури (Рис. 6,з) призводить до утворення монокристалічних частинок, розмір яких значно перевищує розмір первинних частинок одержаного порошку $Zr(2Y_8Ce)$.

У **четвертому** розділі досліджено стабільність фазового складу матеріалів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ методом прискореного старіння у гідротермальних умовах. Обробка матеріалів у автоклаві при $137^\circ C$, 7 год і тиску до 250 кПа еквівалентна 20 рокам служби імплантатів у організмі людини. Визначення ступеня перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ дозволяє прогнозувати стійкість матеріалу до старіння.

З метою максимального збереження активності вихідних порошків, для дослідження обрано порошки, які були термічно оброблені при 700 та $850^\circ C$. Вказані температури відповідають температурному інтервалу завершення фазового перетворення $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ у всіх порошках, крім $Zr(12Ce)$. Тобто, спікання композитів з порошків, оброблених при $700^\circ C$, буде супроводжуватись фазовим перетворенням $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$, а після $850^\circ C$ це перетворення буде відсутнє у порошках $Zr(3Y)$, $Zr(3Y_2Ce)$, $Zr(2,5Y_5Ce)$, $Zr(2Y_8Ce)$. Спікання композитів 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 композитів 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 20 та висотою 4,5–5 мм. Зразки спечено у повітрі при $1350^\circ C$ в муфельній печі. Витримка при температурі спікання становила 1,5 год. Охолодження зразків проведено разом з піччю. Після спікання зразки складались виключно з $T-ZrO_2$.

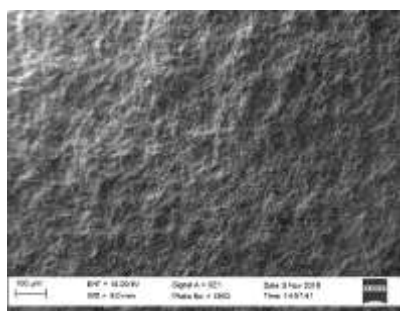
Фрактограми зразків після спікання представлено на Рис. 7. Злами одержано в умовах вигину. Видно, що у зразках $Zr(3Y)$ (Рис. 7,а) та $Zr(3Y_2Ce)$ (Рис. 7,б) сформувалась досить гомогенна мікроструктура, а у зразках $Zr(2,5Y_5Ce)$, $Zr(2Y_8Ce)$, $Zr(12Ce)$ на певних ділянках утворилась мікроструктура двох масштабів. На Рис. 6, в у зразку $Zr(2,5Y_5Ce)$ добре видно утворення витягнутої форми розміром до 200 мкм, структура якого відрізняється від загальної мікроструктури. В спечених зразках $Zr(2Y_8Ce)$ (Рис. 6, г) присутні утворення витягнутої форми, а в зразку $Zr(12Ce)$ (Рис. 6, д) – кулястої.

Випробування для дослідження низькотемпературної фазової стабільності матеріалів 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 $140^\circ C$, відлік часу експерименту розпочинали через 4 години. Попередня витримка автоклаву у шафі необхідна для вирівнювання температурного градієнту у об'ємі автоклаву. Після закінчення експерименту зразки охолоджували разом з автоклавом. Визначення стабільності фазового складу композитів після спікання та

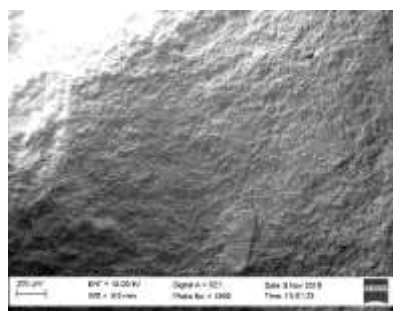
після обробки у автоклаві проведено за результатами РФА. Критерій оцінки – відсутність або присутність у невеликій кількості (до 5%) $M\text{-ZrO}_2$ на рентгенограмах зразків після прискореного старіння.

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

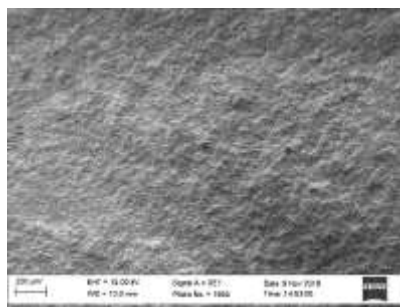
Після першого терміну витримки 7 год візуально ніяких змін у формі та розміру зразків не було помітно. Тріщин, відколів та будь-яких інших поверхневих дефектів теж не зафіксовано. Фрактограми зразків після першого старіння ідентичні спеченим зразкам (Рис.6).



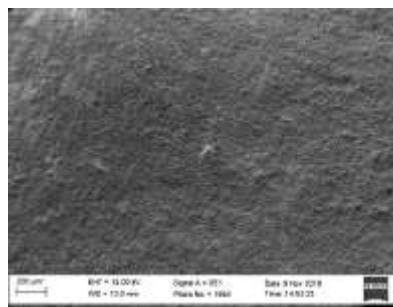
а – $\text{Zr}(3\text{Y})$



в – $\text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$



б – $\text{Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$



г – $\text{Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$



д – $\text{Zr}(12\text{Ce})$

а– $\text{Zr}(3\text{Y})$, б– $\text{Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$, в– $\text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$, г– $\text{Zr}(2\text{Y}8\text{Ce})$, та д– $\text{Zr}(12\text{Ce})$

Рис. 7. – Фрактограми зразків після спікання при $1350\text{ }^\circ\text{C}$

Фазове перетворення $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$ відбулося в трьох зразках ($\text{Zr}(3\text{Y})$, $\text{Zr}(3\text{Y}2\text{Ce})$, $\text{Zr}(2,5\text{Y}5\text{Ce})$). На кількість $M\text{-ZrO}_2$, що утворився, впливає

температура термічної обробки вихідних порошків. В зразках з порошків, оброблених при 700 °С, утворюється більше М-ZrO₂.

Зі збільшенням вмісту CeO₂ у складі твердого розчину на основі ZrO₂ (Рис.7) кількість фази М-ZrO₂ при обох температурах обробки вихідних порошків зменшується. Найбільшою фазовою стабільністю характеризуються зразки Zr(2Y8Ce) та Zr(12Ce).

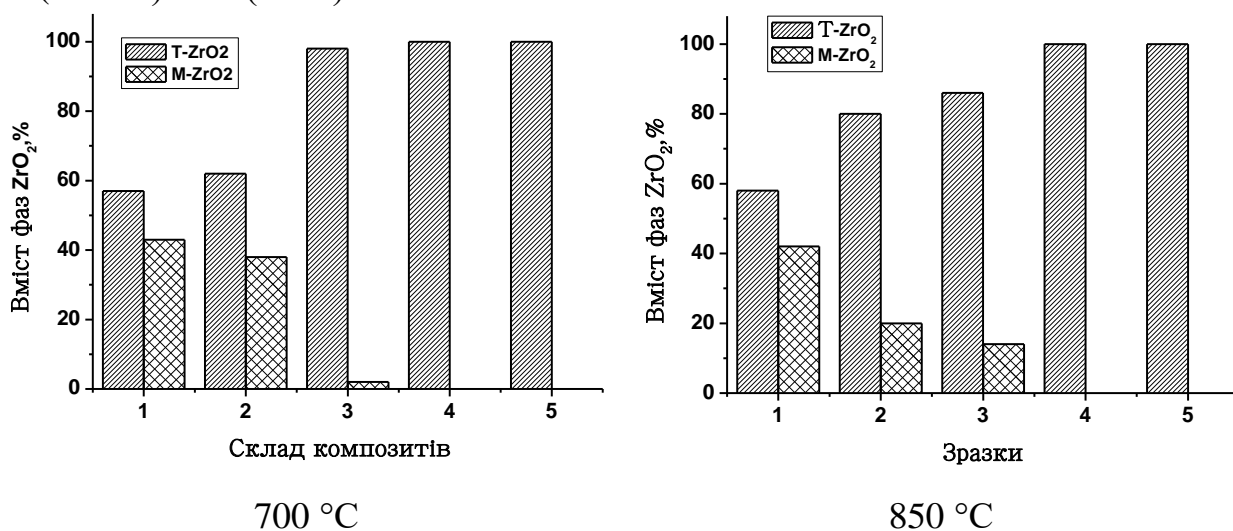


Рис. 7 – Розподіл фаз в зразках Zr(3Y) (1), Zr(3Y2Ce) (2), Zr(2,5Y5Ce) (3), Zr(2Y8Ce) (4) та Zr(12Ce) (5) після першої обробки в гідротермальних умовах

Після другої обробки зразків в гідротермальних умовах майже нівелюється вплив температури термічної обробки вихідних порошків на кількість фази М-ZrO₂, що утворюється в зразках Zr(3Y) та Zr(2,5Y5Ce) (Рис. 8). В зразку Zr(3Y) кількість М-ZrO₂ несуттєво збільшується після повторної обробки. В зразках Zr(3Y2Ce) спостерігаються незначні перевищення кількості однієї фази над іншою. Після обробки вихідного порошку при 700 °С переважає М-ZrO₂, а після 850 °С – Т-ZrO₂. В зразках Zr(2Y8Ce) 8% фази М-ZrO₂ з'являється після термічної обробки порошку при 700 °С та 1% – після 850 °С, але ця кількість не перевищує допустимого значення. Зразки Zr(12Ce) показують високу фазову стабільність, оскільки в їх складі фази М-ZrO₂ не виявлено.

Після другої обробки в гідротермальних умовах зовнішній вигляд зразків всіх складів зазнав незначних змін. В матеріалах складу Zr(3Y) та Zr(3Y2Ce) утворились невеликі тріщини та виїмки, за розмірами зразки всіх складів майже не змінились. Фрактограми зразків Zr(3Y), Zr(3Y2Ce) зазнали суттєвих змін (Рис.9). Гомогенний характер зламів порушився, утворились пори та розгалужені

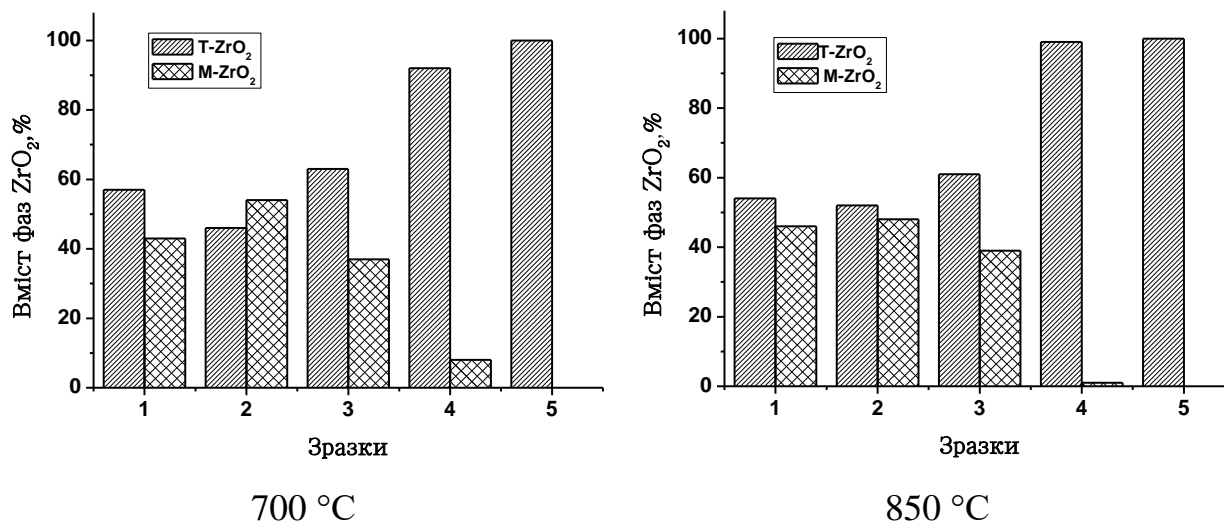
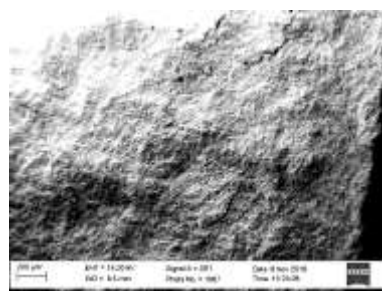
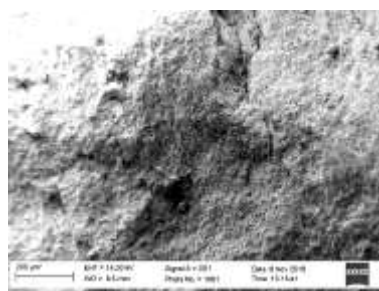


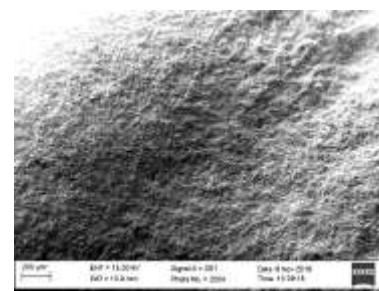
Рис. 8 – Розподіл фаз в зразках Zr(3Y) (1), Zr(3Y2Ce) (2), Zr(2,5Y5Ce) (3), Zr(2Y8Ce) (4) та Zr(12Ce) (5) після другої обробки в гідротермальних умовах



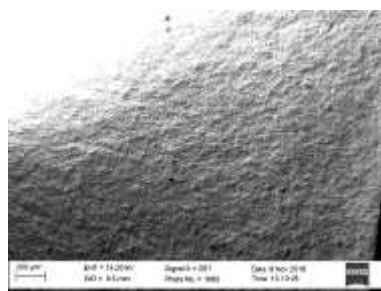
а – Zr(3Y)



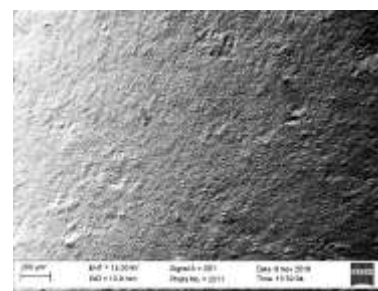
б – Zr(3Y2Ce)



в – Zr(2,5Y5Ce)



г – Zr(2Y8Ce)



д – Zr(12Ce)

Рис. 9. – Фрактограми зразків після другого старіння (137 °C)

тріщини (Рис.9, а, б). Структура зразків $Zr(2,5Y5Ce)$, $Zr(2Y8Ce)$ та $Zr(12Ce)$ практично не зазнала змін і після другого старіння.

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

Проведені дослідження показали ефективність використання складів $Zr(2Y8Ce)$ та $Zr(12Ce)$ для створення матеріалів медичного призначення, що характеризуються підвищеною фазовою стабільністю в вологих умовах.

Таблиця 3 – 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 при $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ та II старіння .

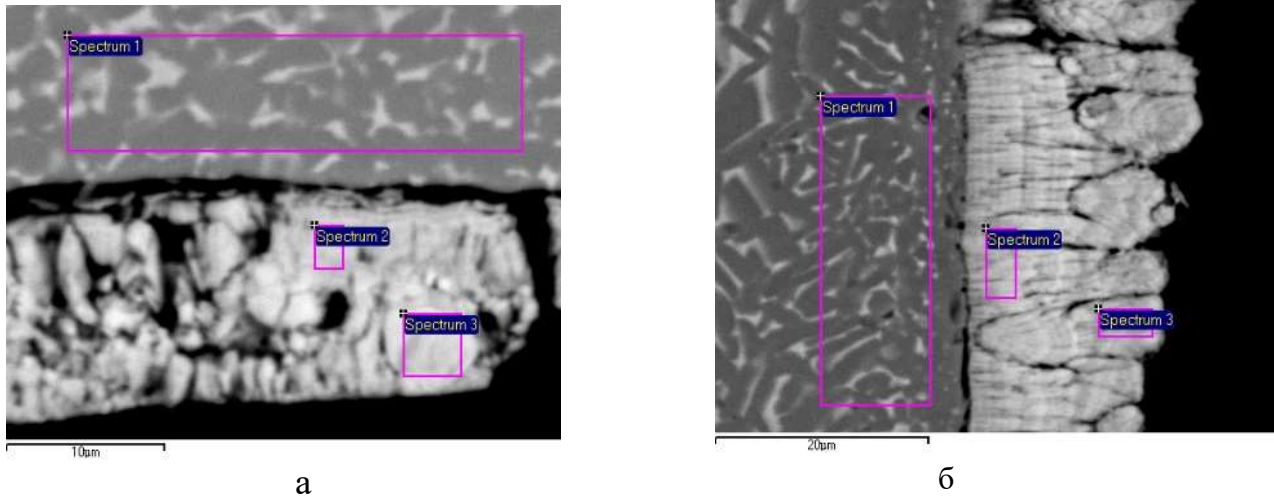
Зразки		HV _{300N} , ГПа		K _{Ic} , МПа м ^{0,5}	
		700, °C	850, °C	700, °C	850, °C
Zr(3Y)	Спікання	9,79	10,46	6,91	6,42
	II старіння	-	-	-	-
Zr(3Y2Ce)	Спікання	8,63	8,56	7,58	7,97
	II старіння	-	-	-	-
Zr(2,5Y5Ce)	Спікання	7,11	6,56	8,33	7,96
	II старіння	6,83	5,77	9,03	8,44
Zr(2Y8Ce)	Спікання	5,5/	6,24/	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

У п'ятому розділі наведено результати створення матеріалів системи ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 , що мають підвищену фазову стабільність до процесу «старіння» у вологих середовищах для розробки двокомпонентної головки тотального ендопротезу тазостегнового суглобу нового покоління.

Показано, що для створення покриттів на металевих імплантатах методом електронно-променевого осадження з парової фази (ЕВ-РVD) перспективно застосовувати досліджені нанокристалічні порошки системи ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 . 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.

Експеримент здійснено на електронно-променевій установці УЭ-159 ТОВ «НВП «ЕЛТЕХМАШ», м. Вінниця. На зразки зі сплаву Ti-Nb-Si діаметром 10 і висотою 12 мм нанесено двошарове покриття – шар металевого цирконію/керамічний шар. Для нанесення керамічного шару використано мішені з порошоків складу $Zr(3Y2Ce)$ та $Zr(2Y8Ce)$. Після нанесення покриття деталі піддавали дифузійному випалюванню у вакуумній печі при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год та

при 500 °С протягом 1 год у повітрі. Одержано двошарове покриття “металевий Zr/керамічний шар”, у якому утворилась стовпчасто-подібна мікроструктура (Рис. 10). Щільність покриття “металевий Zr/Zr(2Y8Ce)” вища, ніж покриття “металевий Zr/Zr(3Y2Ce)”. Проведені дослідження показали ефективність використання методу EB-PVD для створення керамічного шару головки.



а) металевий Zr/Zr(3Y2Ce); б) металевий Zr/Zr(2Y8Ce)

Рисунок 10 – Мікроструктури вертикальних перерізів зразків з двошаровим покриттям

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 порошоків 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 порошків в процесі термічної обробки. Встановлено, що термічна обробка порошків твердих розчинів ZrO_2 з оксидом ітрію та сумісно стабілізованого оксидами ітрію та церію в інтервалі 400–850 °С супроводжується фазовим перетворенням $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$. 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 $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ збільшується при сумісній стабілізації ZrO_2 оксидами ітрію та церію.
4. Вперше при вивченні еволюції структурних складових одержаних нанокристалічних порошків визначено, що розмір їх первинних частинок до 1150 °С майже не змінюється. Особливості зміни питомої поверхні порошків 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 °С та 850 °С. 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 °С.
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 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

ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂-Al₂O₃-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. **Марек І.О.,** Дуднік О.В. Особливості мартенситного перетворення в композитах на основі ZrO₂. 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 ZrO₂ – 12 CeO₂. 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 ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂. Адгезія расплавов и пайка материалов. – 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 ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂ для біоінертних покриттів. Адгезія расплавов и пайка материалов. – 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 ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂ 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 ZrO₂ 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:

10. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. «Гидротермальные порошки системы ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂». 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).
11. **Марек І.О.,** Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. «Властивості нанокристалічних порошків системи ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂ 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).
12. **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.*) (Очна участь).
 13. **Марек І.О.**, 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).
 14. **Марек І.О.** Вплив вмісту стабілізаторів на фізико-хімічні властивості нанокристалічних порошків 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).
 15. **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 участь).
 16. **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).
 17. **Марек І.О.** Матеріали системи ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 , стійкі до низькотемпературної деградації властивостей. Тези Школа-конференція молодых учених «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).
 18. **Марек І.О.** Композити системи ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 , стійкі до низькотемпературної деградації властивостей. Тези доповідей XX 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).

19. **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).

АНОТАЦІЯ

Марек І.О. Фізико-хімічні властивості нанодисперсних порошків системи ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 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 , стабілізованого CeO_2 , Y_2O_3 та сумісно стабілізованого вказаними оксидами. 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 гідротермальної обробки в порошках утворився F- ZrO_2 . В залежності від складу, фазове перетворення F- ZrO_2 →T- ZrO_2 триває в інтервалі 400–1000 °С. Вперше при вивченні еволюції структурних складових визначено, що розмір первинних частинок порошків при нагріванні до 1150 °С майже не змінюється. Визначено низькотемпературну фазову стабільність матеріалів, одержаних з порошків, що термічно оброблені при 700 та 850 °С. Проведені дослідження необхідні для мікроструктурного проектування композитів системи ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 , стійких до «старіння». Досліджено ефективність використання одержаних порошків для створення керамічного шару головки ендопротезу тазостегнового суглоба методом EB-PVD.

Ключові слова: ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 , гідротермальний синтез у лужному середовищі, твердий розчин на основі ZrO_2 , трансформаційне зміцнення, метастабільні фази, старіння.

АННОТАЦИЯ

Марек И.О. Физико-химические свойства нанодисперсных порошков системы ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 . – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Впервые гидротермальным синтезом в щелочной среде с использованием совместно осажденной смеси гидроксидов с остаточной влажностью 15-20 % получены нанодисперсные порошки твердых растворов на основе ZrO_2 , стабилизированного CeO_2 , Y_2O_3 и совместно стабилизированного указанными оксидами. Исследованы физико-химические свойства (фазовый и химический состав, морфологию, удельную поверхность, размер первичных частиц) порошков после получения и термической обработки в интервале 400–1300 °С. Установлено, что после гидротермальной обработки в порошках образовался F- ZrO_2 . В зависимости от состава, фазовое превращение F- ZrO_2 →T- ZrO_2 проходит в интервале 400–1000 °С. Впервые при изучении эволюции структурных составляющих определено, что размер первичных частиц порошков при нагреве до 1150 °С практически не изменяется. Изучена низкотемпературная фазовая стабильность материалов, полученных из порошков, термически обработанных при 700 и 850 °С. Проведенные исследования необходимы для микроструктурного проектирования композитов системы ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 , устойчивых к «старению». Исследована эффективность использования полученных порошков для создания керамического слоя головки эндопротеза тазобедренного сустава методом EB-PVD.

Ключевые слова: система ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 , гидротермальное синтез в щелочной среде, твердый раствор на основе ZrO_2 , трансформационное упрочнение, метастабильные фазы, старение.

ABSTRACT

Marek I.O. Physico-chemical properties of nanodispersed powders in the ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 system – Manuscript.

The Doctor of Philosophy (PhD) thesis by speciality 02.00.04 – physical chemistry. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

For the first time, nanodispersed powders of solid solutions based on ZrO_2 stabilized by CeO_2 , Y_2O_3 and costabilized by these oxides were produced by hydrothermal synthesis in an alkaline medium. Co-precipitated mixtures of hydroxides with a residual moisture content 15–20 wt.% were used. Physicochemical properties (phase and chemical composition, morphology, specific surface area, size of primary particles) of powders have been investigated after preparation and heat treatment in the range 400–1300 °С. The properties of powders were investigated by X-ray phase analysis, differential thermal analysis, scanning electron microscopy, optical microscopy (petrography), low-temperature adsorption/desorption of nitrogen (BET method); chemical and micro-X-ray spectral analysis, modeling of ceramics accelerated aging in hydrothermal conditions.

It was found that a ZrO_2 -based metastable cubic solid solutions (F- ZrO_2) crystallized in powders under hydrothermal conditions. The parameters of the F- ZrO_2 crystal lattice increased with an increasing of the CeO_2 content in the ZrO_2 solid solutions. The correlation between the specific surface area of the produced nanodispersed powders and CeO_2 content in the ZrO_2 solid solutions has not been established. The powders phase transformations under heat treatment have been

studied. It was found that the phase transformation $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ occurs in the range 400–1000 °C, depending on the powders composition. In accordance with the tetragonality degree, it was established that the ability to phase transformation of metastable $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$ increases upon co-stabilization of ZrO_2 with yttria and ceria.

For the first time the investigation of the structural components evolution of the produced nanocrystalline powders revealed that the primary particles size when heated up to 1150 °C do not change. Peculiarities of changes in the specific surface area of powders are due to phase transformations of ZrO_2 and increased sintering activity.

The low-temperature phase stability (aging) of ceramics produced from powders that were heat-treated at different temperatures was investigated. The retention of 100% $T\text{-ZrO}_2$ in the ceramics of the both compositions (mol.%): $90ZrO_2\text{-}2Y_2O_3\text{-}8CeO_2$ and $88ZrO_2\text{-}2CeO_2$ was established, which indicates their increased resistance to aging. It was found that the optimum temperature of the initial powders heat treatment was 850 °C. 6. The efficiency of use the obtained powders for ceramic layer coating on a head of a hip joint endoprosthesis by EB-PVD method was carried out. A two-layer coating “metal Zr/ceramic layer” was obtained, in which a columnar microstructure was formed. The fulfilled researches are necessary for microstructural design of composites stable to “aging” in the $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}CeO_2$ system.

Keywords: $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}CeO_2$, hydrothermal synthesis in an alkaline medium, solid solution based on ZrO_2 , transformation hardening, metastable phases, aging.