

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук

На правах рукописи

Смирнов Сергей Валерьевич

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С  
ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СПЕКАНИЯ

Специальность – 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор  
технических наук, чл.-корр. РАН,  
профессор, заслуженный деятель науки  
Российской Федерации С.М. Баринов

Москва 2020

## Оглавление

Введение.....	5
1 Аналитический обзор литературы.....	15
1.1 Керамические материалы на основе диоксида циркония .....	15
1.2 Основные факторы, влияющие на структуру и фазовый состав диоксида циркония.....	19
1.2.1 Трансформационное упрочнение диоксида циркония.....	27
1.2.2 Частично стабилизированный диоксид циркония.....	29
1.3 Особенности формования нанодисперсных порошков.....	34
1.4 Синтез нанодисперсных порошков .....	37
1.4.1 Осаждение из растворов и золь-гель метод.....	37
1.4.2 Гидротермальный метод.....	39
1.4.3 Плазмохимический метод .....	42
1.4.4 Криохимический метод .....	44
1.5 Кинетика процесса спекания керамических материалов .....	46
1.6 Особенности спекания по твердофазному и жидкофазному механизмам .....	51
1.7 Выводы по литературному обзору .....	60
2. Материалы и методы исследования .....	62
2.1 Материалы и технология керамики $ZrO_2$ .....	62
2.1.1 Синтез порошков.....	62
2.1.2 Механоактивация порошков .....	62
2.1.3 Термообработка порошков.....	63
2.1.4 Введение спекающих добавок .....	63
2.1.5 Прессование .....	63
2.1.6 Спекание.....	64

2.2 Методы исследования .....	64
2.2.1 Рентгеновский фазовый анализ .....	64
2.2.2 Определение удельной поверхности порошка.....	65
2.2.3 Дилатометрическое исследование.....	65
2.2.4 Растровая электронная микроскопия .....	66
2.2.5 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР) .....	67
2.2.6 Определение прочности при изгибе керамики .....	67
2.2.7 Испытания <i>in vitro</i> .....	68
2.3 Обработка экспериментальных данных .....	69
2.3.1 Определение энергии активации спекания .....	69
2.3.2 Расчет открытой пористости керамики .....	70
3. Результаты исследований и их обсуждение .....	72
3.1 Получение и исследование нанокристаллической керамики на основе диоксида циркония .....	73
3.1.1 Технологическая схема получения керамики .....	73
3.1.2 Синтез нанопорошков на основе $ZrO_2$ .....	74
3.1.3 Исследование влияния содержания количества стабилизирующей добавки $Y_2O_3$ на процесс спекания и площадь удельной поверхности.....	75
3.1.4 Влияние термического старения на фазовый состав и дисперсность образцов .....	77
3.1.5 Исследование влияния механоактивации на процесс спекания, площадь удельной поверхности и фазовый состав образцов на основе диоксида циркония.....	80
3.1.6 Расчет энергии активации спекания.....	81
3.1.7 Микроструктура спеченной керамики.....	85
3.2 Получение и исследование низкотемпературной керамики на основе диоксида циркония (спекание с участием жидкой фазы) .....	86

3.2.1	Получение низкотемпературных материалов за счет введения добавок, образующих расплавы.....	86
3.2.2	Исследование распределения жидкой фазы по границам кристаллов при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР).....	90
3.3	Исследования и свойства керамики на основе диоксида циркония с использованием жидкофазообразующих добавок ниобатов щелочных металлов.....	93
3.3.1	Исследование влияния $Nb_2O_5$ на структуру и спекание керамики $ZrO_2$ .....	93
3.3.2	Синтез и введение многокомпонентных добавок, образующих расплав на основе ниобатов щелочных металлов. Исследование фазового состава .....	96
3.3.3	Исследование спекания синтезированных образцов, содержащих многокомпонентные добавки на основе ниобатов щелочных металлов. Проведение дилатометрических испытаний, рентгенофазовых исследований, анализ микроструктуры .....	98
3.3.4	Исследование влияния добавок, интенсифицирующих процесс спекания путем образования дефектов в кристаллической решетке.....	102
3.4	Результаты биоиспытаний <i>in vitro</i> .....	107
	Выводы .....	110
	Список использованных источников .....	111
	Приложение .....	126

## Введение

Конструкционные керамические материалы на основе диоксида циркония  $ZrO_2$  можно разделить на две группы: 1. Материалы тетрагональной модификации –  $t-ZrO_2$  (частичная стабилизация диоксида циркония), обладающие высокими механическими свойствами; 2. Материалы кубической модификации –  $c-ZrO_2$  (полная стабилизация), обладающие анионной и электронной проводимостью, могут быть использованы в высокотемпературных агрегатах. Циркониевая керамика стала активно применяться в качестве структурных компонентов в последние несколько десятилетий. Материалы на основе моноклинной модификации диоксида циркония обладают недостаточным для конструкционных применений уровнем механических свойств.

Для циркониевой керамики важным является установление взаимосвязи микроструктуры с основными свойствами материала, их контроль, что обеспечивает точность воспроизведения результатов. Получение заданных структур керамических материалов зависит в основном от качества (чистоты реактивов) и однородности гранулометрического состава.

Основы технологии высокопрочной и трещиностойкой циркониевой конструкционной керамики были заложены в работах зарубежных [1, 2] и отечественных [3-5] исследователей. Установлены эффективные легирующие добавки, стабилизирующие метастабильную при комнатной температуре тетрагональную модификацию, выявлены механизмы процессов, ответственных за повышенные прочность и трещиностойкость керамики частично стабилизированного диоксида циркония. Сформулированы требования к микроструктуре для достижения высокого уровня механических свойств.

Для достижения мелкокристаллической микроструктуры исходный порошок должен быть однородным по размеру и фазовому составу, а также активным к спеканию (дисперсность, фазовый состав, форма частиц). В идеале, нанокристаллический порошок обладает потенциалом для достижения обеих этих

целей. Существует несколько методов синтеза наноразмерного порошка. «Мокрый» химический метод обладает преимуществом - простота приготовления и формирование однородных ультрадисперсных порошков. Однако использование этого процесса в промышленных масштабах в настоящее время реализовано недостаточно. Одной из причин является формирование твердых агломератов синтезированного порошка. Предотвратить образование твердых агломератов возможно за счет использования коллоидных систем, включая химическую модификацию поверхности частиц.

Однако металлоорганические комплексы, которые используются в качестве исходных материалов для таких процессов, являются дорогостоящими. В качестве альтернативного подхода можно выделить модификацию обычного метода соосаждения для производства неагломерированного / слабоагломерированного нанопорошка. В публикациях [6-10] описаны эксперименты, в которых не смогли получить высокую плотность, даже когда наноразмерный порошок диоксида циркония подвергали спеканию при аналогичных температурных диапазонах, что и для спекания микроразмерных порошков. Это, скорее всего, связано с высоким агломерированным состоянием нанопорошков. Во время осаждения гидроксида циркония, коллоидные частицы связаны между собой трехмерно через оксо и гидроксигруппы, и молекулы воды остаются захваченными в гелевой сети [11, 12]. В то время как молекулы воды испаряются из капилляра структуры геля во время сушки, он заставляет соседние частицы осадка подойти ближе из-за их высокого поверхностного натяжения. Это может быть ответственным за образование твердых агломератов.

Авторы работы [13] полагают, что среда осаждения и сушка осадка являются двумя основными этапами контроля состояния агломерации. Ими показано, что замена воды на жидкость с более низким поверхностным натяжением может быть оптимальной для получения хорошо контролируемого порошка с низкой (мягкой) агломерацией. В работе [14], показано, что условия выпадения осадков напрямую влияют на морфологию и размер выпавших в осадок частиц. При этом промывка осадка является существенным шагом и проводится с целью получения осадка

гидроксида в зависимости от природы прекурсора, лишённого нежелательных анионов и катионов, а также органических примесей.

В работе [15] получены плотные материалы кубической модификации (содержание оксида иттрия 8 мол.%) с температурой спекания 1200-1250 °С. Это было достигнуто за счет получения мягких слабоагрегированных порошков. Порошки получали химическим методом осаждения водного раствора оксихлорида циркония в водный раствор аммиака. Для снижения агломерации в процессе осаждения в раствор добавляли полиэтиленгликоль и сульфат аммония. Полученные порошки прокаливали при 800 °С 3 часа. Удельная поверхность порошков была в пределах 41-43 м<sup>2</sup>/г. Прессовали образцы в две стадии при низком давлении и затем при высоком, методом изостатического прессования P=280 МПа. После спекания (1200-1250 °С) материалы характеризовались плотной структурой с размером кристаллов 150-220 нм, относительной плотностью более 95%.

Более низкая температура спекания диоксидциркониевой керамики, содержащей 3 мол.% оксида иттрия - 1100 °С (94 % относительная плотность) была достигнута в результате синтеза с использованием золь-гель технологии [16, 17]. В качестве прекурсора диоксида циркония использовали органическую цирконийсодержащую соль – изопропоксид циркония (zirconium isopropoxide). После прокаливания полученного осадка при 450 °С получали нанопорошок с размером частиц около 10 нм (по результатам просвечивающей микроскопии). Размер частиц спеченной керамики составлял около 85 нм.

Высокоактивные к спеканию порошки сферической формы были получены методом пиролиза [18]. Метод заключался в распылении водного спрея, содержащего растворы нитратов циркония и иттрия, под действием высокочастотного генератора ultrasonic в трубчатую печь с температурой 600-1100 °С. В результате получались сферические порошки, которые начинали усаживаться при 450-750 °С. Однако окончательное спекание было достигнуто при относительно высоких температурах - 1400 °С, что связано с исходной пористостью сферических частиц. Особенностью материала является сохранение

наноразмерности керамики (частицы 50-200 нм) даже после обжига на высокую температуру 1400 °С и выдержкой 5 часов.

Другим эффективным способом снижения температуры спекания и получения наноразмерной структуры является введение добавок. В работе [19] были рассмотрены оксиды металлов Ba, Bi, Ca, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Sr, Zn в количестве 1, 3 и 5 мол.% в качестве спекающих добавок для керамики  $ZrO_2$ , содержащей 8 мол.% оксида иттрия. Авторы показали, что наиболее эффективными добавками, снижающими температуру, являются оксиды (по убыванию):  $Bi > Li > Fe > Co \sim Mn, Ni \sim Zn$ . Добавки Ba, Ca, Cu, Mg, Sr, наоборот, препятствовали спеканию керамики.

Показано, что для керамических материалов, содержащих оксид железа [20], на размер кристаллов влияет количество стабилизирующей добавки. Так, при содержании 3 мол.%  $Y_2O_3$  размер кристаллов при добавлении оксида железа (до 2 мол.%) увеличивался незначительно с 150 до 180 нм, а при содержании 8 мол.%  $Y_2O_3$  размер кристаллов значительно увеличивался до 350-360 нм. Однако температура окончательного спекания до плотного состояния данных материалов остается достаточно высокой - 1400-1500 °С, что не позволяет получить высокопрочные материалы вследствие роста кристаллов.

Несмотря на множество исследований по получению керамических материалов на основе диоксида циркония, в литературе практически отсутствуют публикации по использованию добавок, образующих расплавы. Использование таких добавок могло бы способствовать существенному снижению температуры спекания и формированию мелкокристаллических или нанокристаллических материалов. Спекание таких материалов проходит по жидкофазному механизму, главным преимуществом которого является возможность существенного снижения температуры.

#### *Цель работы:*

Внесение вклада в технологию высокопрочных керамических материалов на основе диоксида циркония с пониженной температурой спекания и установление закономерностей формирования их микроструктуры, фазового

состава и механических свойств.

Для достижения указанной цели в работе решались следующие основные задачи:

1. Установление влияния условий синтеза порошков  $ZrO_2$  методами осаждения из водных растворов солей, исследование влияния механохимической активации и термического старения на фазовый состав и дисперсность продуктов синтеза.

2. Изучение процесса спекания материалов, содержащих различное количество стабилизирующей тетрагональную фазу добавки оксида иттрия и легкоплавких спекающих добавок на основе силиката натрия, ниобатов щелочных металлов и комплексной железо-содержащей добавки, в широком диапазоне температур.

3. Исследование механической прочности в зависимости от микроструктуры и фазового состава, формируемых в материалах.

4. Изготовление лабораторных партий керамики для проведения испытаний *in vitro* с целью прогнозирования поведения в организме человека и проведение таких испытаний.

*Научная новизна* полученных результатов заключается в следующем:

1. Установлено влияние термического старения на дисперсность и фазовый состав порошков  $ZrO_2$ , полученных осаждением из водных растворов. Выявлено, что в результате старения рентгеноаморфных порошков удельная поверхность увеличивается до трех и более раз при температуре прокаливания в диапазоне температур 330-450 °С.

2. Установлена возможность значительного повышения активности к спеканию керамических материалов посредством механоактивации порошков (после обработки наиболее активный участок спекания на 200 °С ниже, чем у необработанных порошков).

3. Установлено влияние добавок, образующих расплав на основе системы  $Na_2O-SiO_2$ , на микроструктуру и фазовый состав  $ZrO_2$ -материалов. Выявлено, что введение добавки  $Na_2SiO_3$  позволяет интенсифицировать процесс спекания и

снизить температуру спекания на 350-400 °С до 1150 °С.

4. Установлено влияние добавок, образующих расплав на основе ниобатов щелочных металлов  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ , на микроструктуру и фазовый состав  $\text{ZrO}_2$ -материалов. Показано, что введение таких добавок и дополнительное введение оксида железа позволяет интенсифицировать процесс спекания и получить плотные материалы при низких температурах спекания до 1200-1250 °С, что ниже на 200-250 °С по сравнению с материалами без добавок.

*Практическая значимость* работы состоит в следующем:

1. Определены условия синтеза методом соосаждения с применением полиакриламида, позволяющего получать малоагрегированные нанодисперсные порошки  $\text{ZrO}_2$  (3 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) с высокой удельной поверхностью 50-160 м<sup>2</sup>/г. Это позволило снизить температуру спекания керамических материалов до 1400 °С. Материал характеризуется 100 %-ным содержанием тетрагональной фазы  $\text{ZrO}_2$ , размером кристаллов 50-150 нм, прочностью при изгибе до 800 МПа.

2. Разработан новый керамический материал на основе  $\text{ZrO}_2$  с низкой температурой спекания 1150-1250 °С, содержащий стабилизирующую добавку 3 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и спекающую добавку 5 масс.%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . Материал характеризуется однородной плотной микроструктурой с размером кристаллов 100-200 нм, прочностью при изгибе до 635 МПа после обжига при 1200-1250 °С.

3. Разработан новый керамический материал на основе  $\text{ZrO}_2$  с низкой температурой спекания 1200-1250 °С, содержащий стабилизирующую добавку 9 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и спекающие добавки  $\text{LiNbO}_3$  и оксид железа. Материал характеризуется однородной плотной микроструктурой с размером кристаллов 100-200 нм, прочностью при изгибе до 380 МПа после обжига при 1250 °С.

4. Изготовлены лабораторные партии керамических образцов на основе диоксида циркония, содержащих добавки силиката натрия и ниобата натрия. По данным биологических испытаний *in vitro* материалы перспективны в качестве имплантатов для замещения дефектов костной ткани.

*На защиту выносятся:*

1. Влияние полиакриламида, карбоната аммония, органической среды синтеза в процессе соосаждения и механоактивации, препятствующих агломерации частиц порошка.

2. Влияние условий старения и последующей термической обработки синтезированных порошковых материалов  $ZrO_2$  на фазовый состав, степень закристаллизованности и дисперсность получаемого продукта.

3. Закономерности формирования микроструктуры и свойств при спекании материалов  $ZrO_2$  с добавками силиката натрия и ниобатов щелочных металлов; составы керамических материалов с пониженной температурой обжига до высокоплотного состояния.

*Апробация работы:*

Материалы диссертационной работы доложены на конференциях:

1. Смирнов В.В., Крылов А.И., Смирнов С.В., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Баринов С.М. Жидкофазное спекания материалов на основе диоксид циркония, содержащих оксид алюминия // Тез. докл. Всероссийского совещания «Биоматериалы в медицине», Москва, ИМЕТ РАН, 11 декабря 2015 г., С. 89-90;

2. Крылов А.И., Смирнов В.В., Михайлина Н.А., Смирнов С.В., Антонова О.С., Баринов С.М. Технология композиционных материалов медицинского назначения на основе  $ZrO_2$  // Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине». 18 декабря 2017 г. / Программа совещания и сборник тезисов докладов. – М.: ИМЕТ РАН. 2017. С.45;

3. Смирнов В.В., Смирнов С.В., Крылов А.И., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Баринов С.М. Керамические конструкционные материалы с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония // Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине». 18 декабря 2017 г. / Программа совещания и сборник тезисов докладов. – М.: ИМЕТ РАН. 2017. С.56;

4. Смирнов С.В., Смирнов В.В., Антонова О.С., Крылов А.И., Оболкина Т.О., Лысенков А.С., Баринов С.М. Исследование низкотемпературного спекания

бадделеитовой керамики // Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине». 18 декабря 2017 г. / Программа совещания и сборник тезисов докладов. – М.: ИМЕТ РАН. 2017. С.57;

5. Смирнов С.В. Исследования керамических материалов на основе диоксида циркония, содержащие многокомпонентные оксидные добавки Li, Na, K, Nb // Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы». Москва. 21-24 ноября 2017г. / Сборник материалов. – М: ООО «Буки Веди», 2017 г., с. 445;

6. Смирнов С.В. Исследование спекания керамических образцов на основе диоксида циркония, содержащих многокомпонентные оксидные добавки // Сборник тезисов докладов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». М: ИМЕТ РАН. 2017. С. 214;

7. Смирнов В.В., Смирнов С.В., Крылов А.И., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Баринов С.М. Керамические конструкционные материалы с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония // Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине». 18 декабря 2017 г. / Программа совещания и сборник тезисов докладов. – М.: ИМЕТ РАН. 2017. С.56;

8. Смирнов С.В., Смирнов В.В., Антонова О.С., Крылов А.И., Оболкина Т.О., Лысенков А.С., Баринов С.М. Исследование низкотемпературного спекания бадделеитовой керамики // Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине». 18 декабря 2017 г. / Программа совещания и сборник тезисов докладов. – М.: ИМЕТ РАН. 2017. С.57;

9. Гольдберг, М. А., Оболкина, Т. О., Смирнов, В. В., Крылов, А. И., Смирнов, С. В., Антонова, О. С., Баринов, С. М. Спекание керамики на основе системы диоксид циркония-оксид алюминия, содержащей оксиды металлов // В книге: Химия, физика, биология: пути интеграции Сборник тезисов докладов VI научной молодежной школы-конференции. 2018. С. 27-27;

10. Оболкина Т.О., Смирнов В.В., Крылов А.И., Смирнов С.В., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Титов Д.Д., Баринов С.М. Свойства керамики на основе

системы диоксид циркония - оксид алюминия, содержащей оксид железа // VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 2018. С. 69-70;

11. С. В. Смирнов, Т. О. Оболкина, М. А. Гольдберг, О. С. Антонова, Д. Д. Титов «Разработка и исследования композиционных составов полимер-керамика для 3D печати методом стереолитографии» XIII Межрегиональная научно-техническая конференция молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» с 17 по 19 апреля 2019 года, г. Апатиты., Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Выпуск 3.- С.329-330;

12. Смирнов В.В., Смирнов С. В., Малютин К.В., Проценко П.В., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А, Кочанов Г.П , Хайрутдинова Д.Р «Разработка технологии керамических материалов на основе трикальцийфосфата, диоксида циркония с применением светоотверждающихся полимеров». Пятый междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» с 30 октября по 1 ноября 2019 года в г. Москва, Сборник материалов 2019;

13. Смирнов С.В. «Разработка технологии 3D печати керамических материалов методом цифровой обработки света». XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов с 1 по 4 октября 2019 года в г. Москва/ Сборник материалов. – М:ИМЕТ РАН, 2019, 164-165 с.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук; поддержана грантами РФФИ:

1. Грант «У.М.Н.И.К.» 8040ГУ/2015
2. № 16-38-00686 мол\_а «Синтез и свойства керамических материалов на основе диоксида циркония с низкой температурой спекания.»;
3. №[14-08-00575](#) «Закономерности формирования структуры и свойств конструкционной биокерамики на основе системы гидроксиапатит- диоксид циркония»;
4. №[18-29-11053](#) «Развитие физико-химических основ новых методов

получения новых керамических материалов на основе диоксида циркония и на основе фосфатов кальция для медицины с применением аддитивных технологий»;

5. Стипендия Президента РФ СП-3724.2018.4 на 2018-2020 гг. «Разработка, синтез и исследование новых высокопрочных материалов на основе диоксида циркония с низкой температурой спекания для стоматологии».

Основное содержание работы изложено в 15 научных работах (5 патентов), 10 из которых - в списке журналов, рекомендованных ВАК, переводные версии статей журналов индексируются в базах Scopus, Web of Science.

Автор диссертации выражает глубокую благодарность за руководство работой чл.-корр., проф., заслуженному деятелю науки РФ Сергею Мироновичу Баринову, всем сотрудникам лаборатории №20 и особенно – к.т.н. В.В. Смирнову; за организацию проведения исследований методом просвечивающей электронной микроскопии и обсуждение результатов академику Иевлеву В.М.; за проведение рентгенофазового анализа к.ф.-м.н. Л.И. Шворневой, к.т.н. В.П. Сиротинкину, к.т.н. А.А. Коновалову; за проведение ДТА анализа, проведение испытаний на прочность к.т.н. А.С. Баикину, ИК-спектроскопии и измерение удельной площади поверхности к.т.н. С.В. Куцеву, термических исследований (дилатометрия, ДСК, ТГ) к.т.н. Д.Д. Титову, за постановку и проведение испытаний *in vitro* сотрудникам ФГУ Московский научно-исследовательский онкологический институт им П.А. Герцена проф., д.б.н. Н.С. Сергеевой, к.б.н. И.К. Свиридовой, к.б.н. В.А. Кирсановой, С.А. Ахмедовой, администрации ИМЕТ РАН за поддержку работы.

# 1 Аналитический обзор литературы

## 1.1 Керамические материалы на основе диоксида циркония

Диоксид циркония  $ZrO_2$  входит в состав минерала циркон ( $ZrSiO_4$ ), который был известен с древних времен. Название металла, циркония, происходит от арабского Заргон (золотистый цвет), который в свою очередь происходит от двух персидских слов *Zar* (золото) и *Gun* (цвет). Диоксид металла ( $ZrO_2$ ) был открыт в 1789 году немецким химиком Мартином Генрихом Клапротом в продукте реакции, полученном после нагревания некоторых минералов, и долгое время использовался с оксидами редкоземельных элементов как пигмент для керамики. В настоящее время низкокачественный диоксид циркония используется в качестве абразива. Диоксид циркония занимает уникальное место среди оксидной керамики благодаря своим превосходным механическим свойствам. Значительный объем исследовательских работ был проведен с момента открытия в середине 1970-х годов трансформационного превращения диоксида циркония [21]. Основное применение материалов на основе диоксида циркония связано с сочетанием уникальных свойств – высокая прочность при изгибе до 800-1000 МПа и трещиностойкость до 10-12 МПа\*м<sup>1/2</sup> [22, 23], химическая стойкость к различным агрессивным средам. Поэтому материалы нашли применение для изготовления деталей, работающих в агрессивных средах, как износостойкие и прочные материалы (подшипники, помольные тела, керамические фильтры, износостойкие керамические сопла и детали, используемые при транспортировке пород в горнодобывающей промышленности). Высокая температура плавления диоксида циркония (около 2700 °С) и его низкая теплопроводимость (3,2 Вт/(м\*К) при 1200 °С) позволят широко использовать материалы в качестве огнеупоров в высокотемпературных печах с окислительной средой обжига, в качестве защитного огнеупорного покрытия для космических аппаратов (огнеупорные легковесы).

Коррозионная и химическая стойкость к металлическим расплавам позволят использовать его в качестве тиглей в металлургической промышленности, керамических втулок для двигателей внутреннего сгорания. Высокотемпературная ионная проводимость делает керамику из диоксида циркония пригодной в качестве твердых электролитов в топливных элементах, а также для использования как нагревательный элемент с возможностью работы при высоких температурах в окислительной среде при 2000 – 2200 °С.

Диоксид циркония также представляет большой интерес как биологический материал [24]. Это вызвано уникальным сочетанием таких свойств, как хорошая химическая и биологическая инертность, высокая механическая прочность и ударная вязкость в сочетании с модулем Юнга (225 ГПа) близким к сплавам нержавеющей стали [25]. Исследования в области диоксида циркония как биоматериала были начаты еще в конце 60-х годов. Первая статья о биомедицинском применении диоксида циркония в качестве имплантатов была опубликована Хелмером и Дрискеллем в 1969 году [26].

В настоящее время одним из основных применений диоксида циркония является изготовление шаровых головок для замены тазобедренного сустава, первая публикация в этом направлении была сделана Кристелом в 1988 году [27]. Исследования в данной области были сфокусированы на керамике из диоксида циркония, стабилизированной оксидом иттрия (частично-стабилизированной), характеризующейся мелкозернистой микроструктурой тетрагональной модификации (YPSZ). В настоящее время керамика YPSZ широко используется для коммерческого применения в качестве имплантов ведущими мировыми производителями, например, Kyocera (Япония), Ceraver (Франция), Xylon (США) и др. Недавнее внедрение керамики на основе диоксида циркония в качестве укрепляющих стоматологических материалов (вкладок, накладок, облицовок, коронок) [28] вызвало значительный интерес в стоматологическом сообществе. Это связано с возможностью уменьшить толщину имплантатов за счет увеличения их прочности, что имеет первостепенное эстетическое значение в ортопедической стоматологии.

Несмотря на то, что многие типы цирконийсодержащих керамических систем в настоящее время доступны [29], только три используются на сегодняшний день в стоматологии. Это легированные катионом иттрия (3 мол.%) тетрагональный диоксид циркония - 3YPSZ, катионом магния - MgPSZ и композиты с оксидом алюминия – ZTA.

Микроструктура керамики 3YPSZ для стоматологического применения состоит из мелких равноосных зерен (в диаметре 0,2 - 0,5 мкм в зависимости от температуры спекания). Механические свойства намного выше, чем у других доступных стоматологических материалов (прочность на изгиб 800–1000 МПа и вязкость разрушения в диапазоне 6-8МПа\*м<sup>0,5</sup>) [30].

Дополнительное введение оксида алюминия приводит к упрочнению материала (ZTA) [31]. Материалы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> представляют значительный интерес как перспективный биоматериал. Известен коммерческий стоматологический материал на основе оксида алюминия In-Ceram® Zirconia® (Vident™, Brea, CA), который содержит 33 об.% диоксида циркония, стабилизированного оксидом церия 12 мол.% (12CePSZ). Было показано, что керамика CePSZ обладает большей стабильностью и устойчивостью к деградации при низких температурах, чем YPSZ в аналогичных условиях термоциклирования или старения [29].

Значительное количество исследований было посвящено частичной стабилизации оксидом магния - MgPSZ. Однако эти материалы не получили широкого распространения в основном благодаря наличию пористости, связанной с большим размером зерна (30–60 мкм), который может приводить к износу в результате выкола кристаллов при механической обработке [25]. Количество MgO в составе коммерческих материалов обычно колеблется от 8 до 10 мол.%. Для MgPSZ в дополнение к высокой температуре спекания (между 1680 и 1800 °C), необходимым является контроль режима охлаждения, особенно на стадии старения (возможного перехода t-ZrO<sub>2</sub> в m-ZrO<sub>2</sub> при температуре около 1100 °C) [32, 33].

Другим перспективным направлением является разработка стеклокерамических материалов для стоматологии. Эти материалы обладают рядом положительных характеристик – хорошая светопропускаемость близкая к

естественной костной ткани зуба, а также более близкими значениями модуля упругости к костной ткани по сравнению с керамическими материалами на основе диоксида циркония и корунда. Однако эти материалы характеризуются более низкой прочностью и химической стойкостью. Для повышения этих характеристик ведутся разработки новых материалов, среди которых выделяются композиты стеклокерамика – диоксид циркония.

Отмечается [34], что введение  $ZrO_2$  в качестве добавки является хорошо известной стратегией повышения твердости и вязкости разрушения в стеклокерамических композитах. Роль YSZ в улучшении вязкостных свойств керамики за счет явления трансформационного упрочнения очевидна. Улучшения прочности на изгиб, трещиностойкости и твердости наблюдались в стеклокерамике на основе слюды ( $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - K_2O - B_2O_3 - FeO - P_2O_5$ ) с 15 мас.% YPSZ и апатитовой керамики с 10 мас.% YPSZ с использованием одноосного прессования [35, 36]. Введение 30 масс.% нанопорошка диоксида циркония в стекломатериал на основе системы  $MgF_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - P_2O_5 - MgO - SiO_2 - K_2O$  позволяет значительно увеличить вязкость разрушения при механических нагрузках (изгибе) [37]. Повышение ударной вязкости при вдавливании наблюдалось в апатитовых биостеклах, содержащих диоксид циркония YPSZ в количестве 20 масс.% [38]. Было показано [39], что стеклокерамика  $ZrO_2 - SiO_2$  из 30,35 и 40 мол.%  $ZrO_2$ , полученная золь-гель методами, имеет достаточный коэффициент пропускания, модуль упругости, твердость и вязкость разрушения при вдавливании. Также сообщается, что 5 масс.% апатит-волластанитовой стеклокерамики с t- $ZrO_2$  имеют лучшую прочность на изгиб, вязкость разрушения и микротвердость при повышении температуры и времени термообработки [40].

## 1.2 Основные факторы, влияющие на структуру и фазовый состав диоксида циркония

Диоксид циркония – тугоплавкое соединение с преимущественно ионной межатомной связью. Имеет область гомогенности 63,0 – 66,66 атомных долей, % (23,0 – 25,96 массовых долей, %) по содержанию кислорода, как представлено на рис. 1. Для  $ZrO_2$  существует 3 основных кристаллических модификации: моноклинная, тетрагональная и кубическая (рис. 3). Температура Ms полиморфного превращения  $t \rightarrow m$  зависит от ряда факторов [41-43].

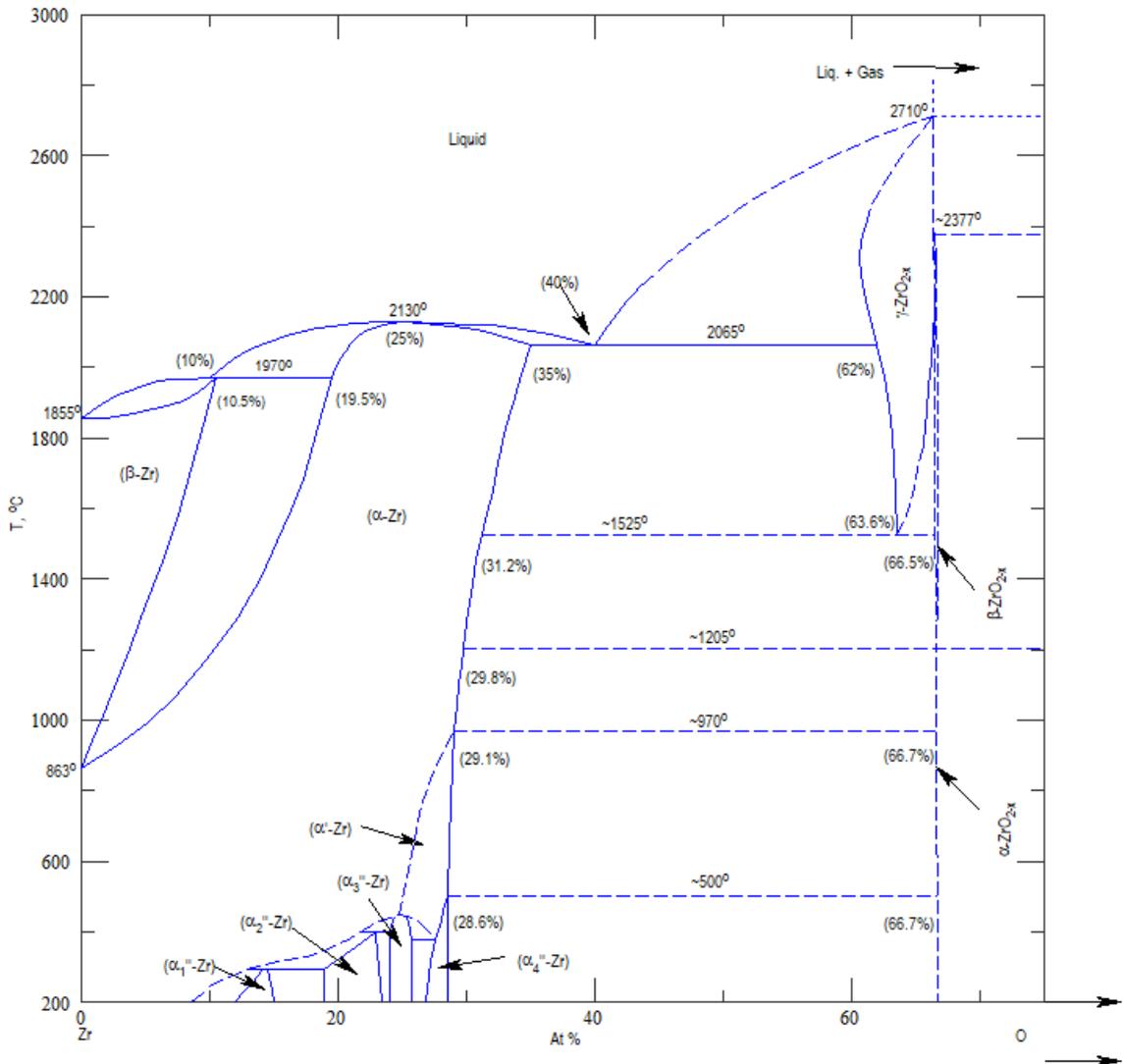


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $Zr-ZrO_2$ , где  $\beta$ -тетрагональная сингония  $ZrO_2$ ,  $\alpha$ -кубическая сингония  $ZrO_2$  [44].

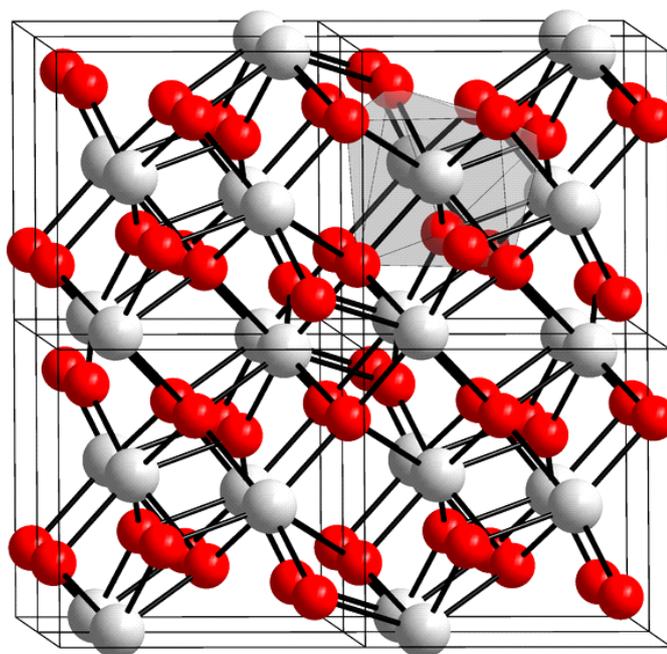


Рис. 2. – Кристаллическая структура  $ZrO_2$ , где красным обозначены ионы  $Zr^{+4}$ ; белым ионы  $O^{-2}$ . Серая область – элементарная ячейка. Элементарная ячейка соответствует кубической модификации  $ZrO_2$  (структура типа флюорит –  $CaF_2$ ) [50].

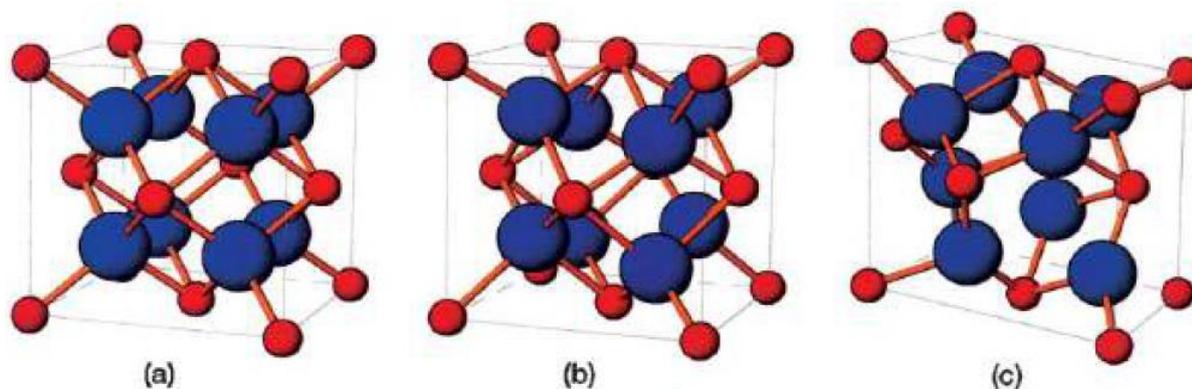


Рис. 3. Полиморфизм диоксида циркония, а – кубическая модификация, б – тетрагональная, с – моноклинная [50].

Были обнаружены другие фазы, связанные с условиями получения: температура, давление. Установлено, что в синтезированных порошковых материалах, термообработанных при низкой температуре 500-600 °С, образуется тетрагональная фаза с орторомбической структурой (орторомбическая I) с плотностью 6,09 г/см<sup>3</sup>, которую также называют псевдокубической (табл. 1).

Данная фаза при повышении температуры переходит в моноклинную модификацию. При дальнейшем нагревании образуется «классическая» тетрагональная модификация с плотностью 6,10 г/см<sup>3</sup>, и уже при высоких температурах образуется кубическая модификация. Можно отметить также, что в случае выдержки порошка с орторомбической структурой I при высоком давлении, образуется еще одна метастабильная фаза - орторомбическая II с высокой плотностью 6,80 г/см<sup>3</sup>, которая также переходит в моноклинную при нагревании, как и орторомбическая I [45].

Таблица 1. Плотности различных полиморфных состояний ZrO<sub>2</sub> [46].

Фаза	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Моноклинная	5,56
Орторомбическая I	6,09
Тетрагональная	6,10
Кубическая	6,20
Орторомбическая II	6,80

Кубическая фаза стабильная от 2370 °С до температуры плавления, была обнаружена при проведении РФА при высоких температурах Смитом и Клайном [47]. Она имеет кристаллическую структуру типа флюорита, в котором каждый атом циркония координируется восемью равноотстоящими атомами кислорода, и каждый атом кислорода тетраэдрически координируется четырьмя атомами циркония. Тетрагональная фаза стабильна между 1100 °С и 2370 °С. В этой фазе атом циркония окружен восемью атомами кислорода, четыре на расстоянии 0,2455 нм, а остальные четыре на расстоянии 0,2065 нм. Моноклинная фаза термодинамически стабильна до 1100 °С. Основными особенностями структуры являются (а) семикратная координация Zr с диапазоном длин и углов связей, (б) слои треугольно скоординированных OI-Zr и тетраэдрически координированных атомов OII-Zr, (с) атомы Zr расположены в слоях, параллельных плоскостям (100),

разделенных атомами OI-OII с обеих сторон (d), когда атомы Zr разделены атомами OI на большее расстояние, чем атомами OII [48].

Фазовая нестабильность кубической модификации  $ZrO_2$  обусловлена тем, что отношение ионных радиусов (0,58) в этом оксиде имеет наименьшее значение по сравнению с этим отношением для всех других известных оксидов, кристаллизующихся в структуре флюорита, и близко к граничному значению (0,7), соответствующему устойчивости таких структур. Полиморфные превращения в  $ZrO_2$  обусловлены стабилизацией электронной подсистемы и увеличением доли ковалентной составляющей межатомной связи с переходом от кубической к тетрагональной и далее к моноклинной модификации  $ZrO_2$ . Кроме того, отмечается [45], что при нагревании происходит образование вакансий по кислороду вследствие частичного разложения диоксида циркония. При этом концентрация вакансий растет с переходом от тетрагональной фазы к кубической. Подобного эффекта стабилизации, например, тетрагональной фазы можно достичь при нагревании в вакууме, где диссоциация  $ZrO_2$  с выделением кислорода и как следствие, образование вакансий по кислороду будет проходить при более низких температурах, чем при обработке на воздухе [49].

Превращение  $t \rightarrow m$  в  $ZrO_2$  – мартенситного типа. Характерной его особенностью является уникальное соответствие параметров решетки тетрагональной и моноклинной фаз, обуславливающее положительный объемный дилатационный эффект превращения 3 – 4% и величину сдвиговой деформации, примерно, 10 %.

При охлаждении нелегированного  $t$ - $ZrO_2$  превращение происходит при температурах выше 1100 °С. Температурные области прямого и обратного переходов при охлаждении и нагреве не совпадают, что проявляется в гистерезисе дилатометрических кривых. Температура  $M_s$  мартенситного превращения зависит от многих физико-химических и структурных факторов. Движущая сила процесса, то есть разность свободных энергий полиморфных модификаций  $ZrO_2$ , зависит от содержания второго компонента в области концентраций образования твердых растворов. Такие оксиды, как  $MgO$ ,  $CaO$  и  $Y_2O_3$ , а также многие оксиды

редкоземельных элементов, имеют значительную растворимость в  $ZrO_2$  кубической модификации, стабилизируют эту фазу относительно превращения в  $t-ZrO_2$  и могут существенно снижать температуру  $M_s$  – перехода. Стабилизация обусловлена изменением энергии электронной подсистемы за счет кислородных вакансий, возникающих при введении стабилизирующих добавок. Схематично образование вакансий изображено на рис. 4.

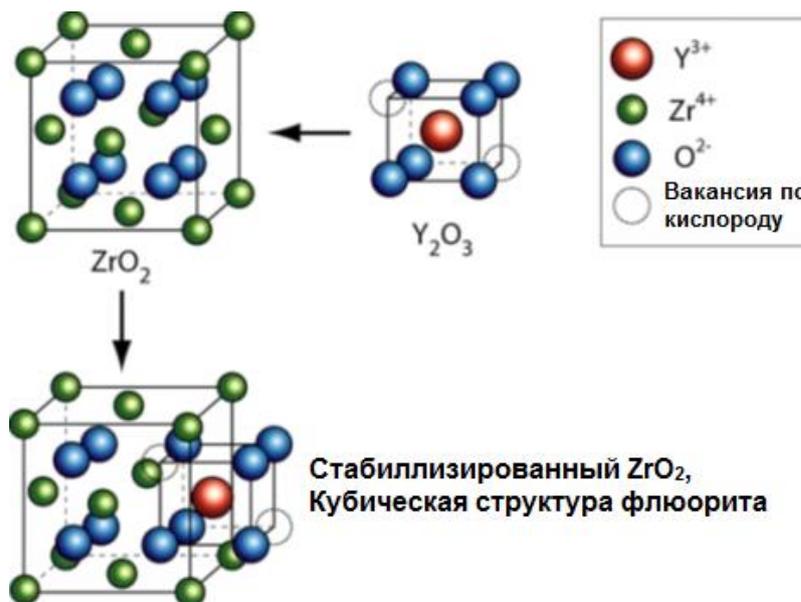


Рис. 4 Схема растворения оксида иттрия в решетке диоксида циркония с образованием вакансий по кислороду [50].

Влияние стабилизирующей добавки оксида иттрия хорошо прослеживается при рассмотрении диаграммы состояния (рис. 5). Из диаграммы видно, что формирование  $m-ZrO_2$  без добавки  $Y_2O_3$  начинается при температурах выше  $419\text{ }^{\circ}C$ , а  $t-ZrO_2$  при температуре около  $1000\text{ }^{\circ}C$ . При этом введение стабилизирующей добавки приводит к увеличению содержания  $t-ZrO_2$ . При повышении содержания до 3,0-3,2 мол.%  $Y_2O_3$  происходит образование только тетрагональной фазы при температуре выше  $600\text{ }^{\circ}C$ , а при содержании выше 6,0 мол.%  $Y_2O_3$  образуется смесь тетрагональной и более высокотемпературной кубической фазы. Можно также отметить образование химического соединения между оксидами циркония и иттрия ( $Zr_3Y_4O_{12}$ ), наблюдающегося при

концентрациях оксида иттрия более 17,5 мол.%.

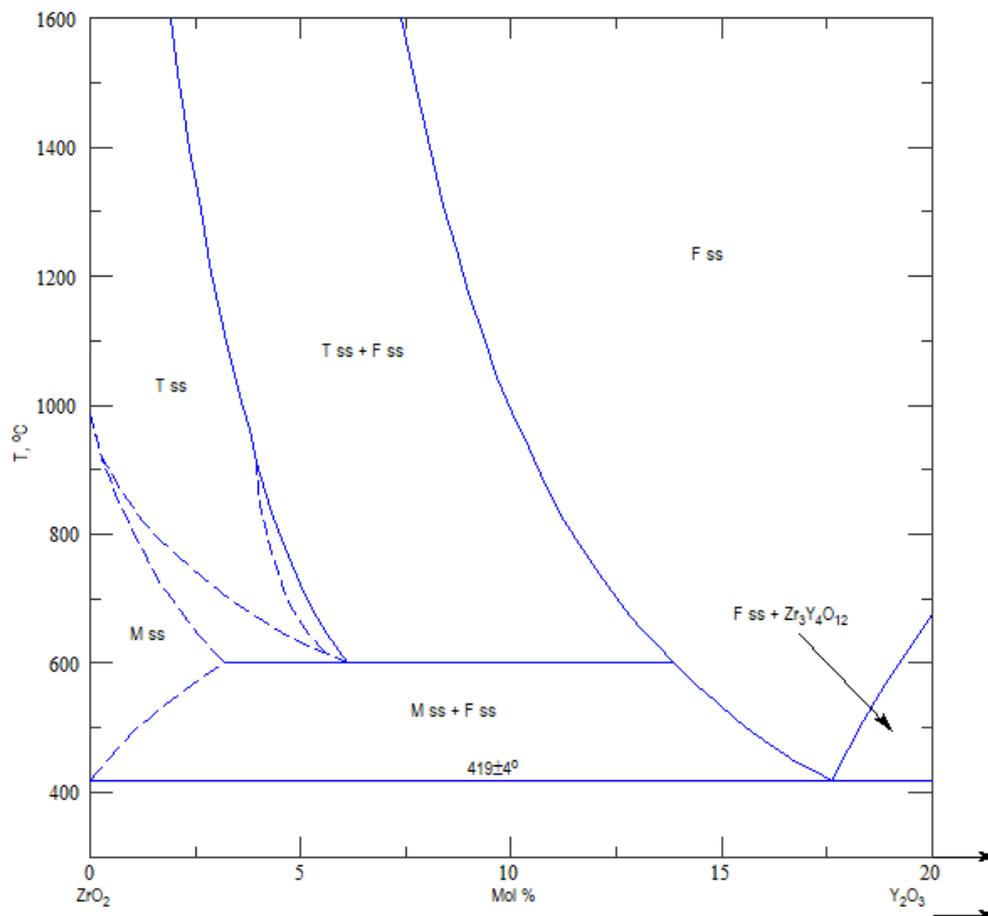


Рис. 5 Диаграмма состояния ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Особый интерес представляет формирование фазового состава при прокаливании синтезированного порошка. Этот процесс важен с технологической точки зрения, когда для формирования образцов (деталей) необходимо получить требуемую модификацию, т.к. последующие при нагревании фазовые переходы могут приводить к потере целостности изделий вследствие изменения плотности образующихся высокотемпературных фаз. Поэтому желательно, чтобы исходные пресс-порошки содержали наибольшее количество прочной тетрагональной фазы, количество которой зависит в первую очередь от размера частиц и количества стабилизирующей добавки. Для материалов ZrO<sub>2</sub> можно получить тетрагональный порошок без добавки, если размер частиц меньше 100 нм (рис. 6).

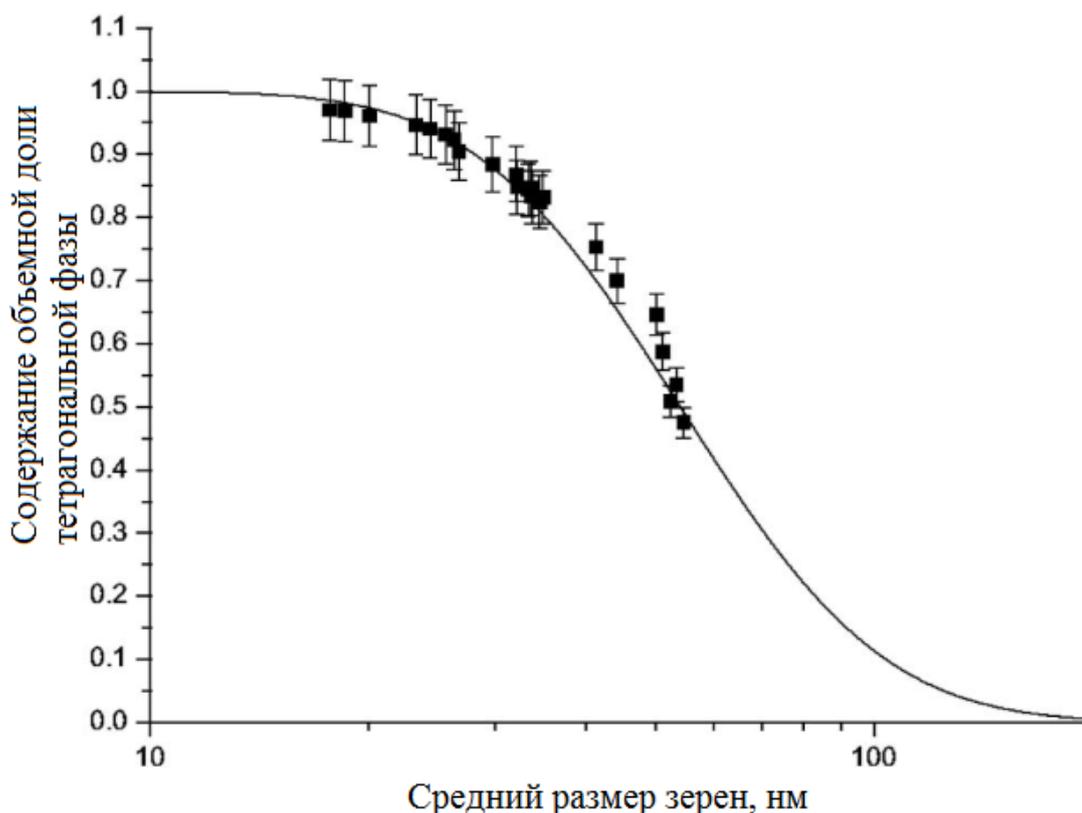


Рис. 6 Влияние размера зерен  $ZrO_2$  на содержание t- $ZrO_2$  в порошковых материалах [49].

В работах [51-53] было исследовано влияние  $Y_2O_3$  в количестве 0, 0,5, 1,0 и 1,5 мол.% на фазовую устойчивость порошковых материалов в зависимости от температуры прокаливания. Исследования проводились на нанодисперсных порошках с размером частиц 8-13 нм, полученных химическими методами. Были выявлены области фазового перехода моноклинной модификации (смесь тетрагональной и моноклинной) в тетрагональную. Показано, что для порошков размеры частиц 15, 30, 51, и 71 нм являются критическими (ниже данных размеров образуется тетрагональная модификация, при комнатной температуре), соответственно для материалов 0YSZ, 0.5YSZ, 1.0YSZ, 1.5YSZ. В спрессованных образцах критический размер был больше: 70, 100, и 155 нм для 0.5YSZ, 1.0YSZ, и 1.5YSZ, соответственно.

Важным также является стабилизация спеченной диоксидциркониевой керамики, фазовый состав которой зависит от размера кристаллов (рис. 7).

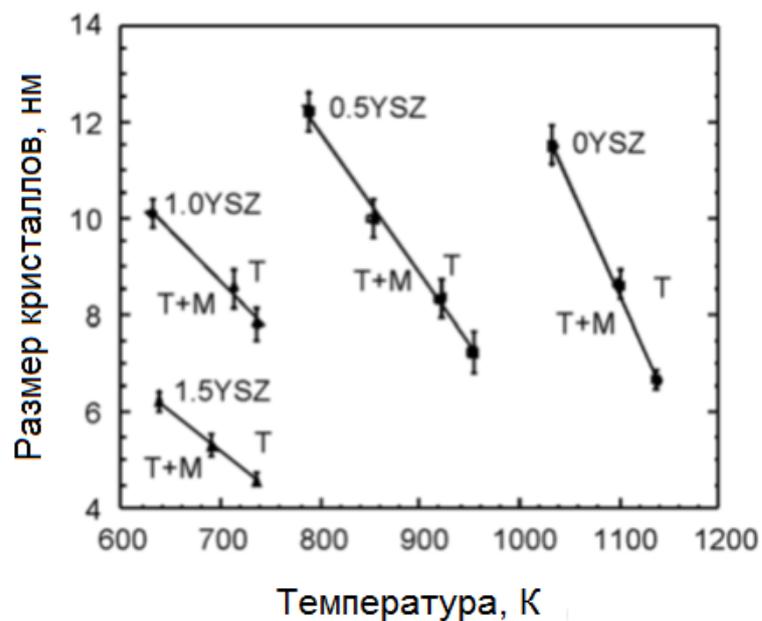


Рис. 7 Зависимость размера кристаллов от температуры спекания с различным количеством стабилизирующей добавки (0 мол.% (0YSZ) – 1,5 мол.% (1.5YSZ)), где Т – t-ZrO<sub>2</sub>, М – m-ZrO<sub>2</sub>.

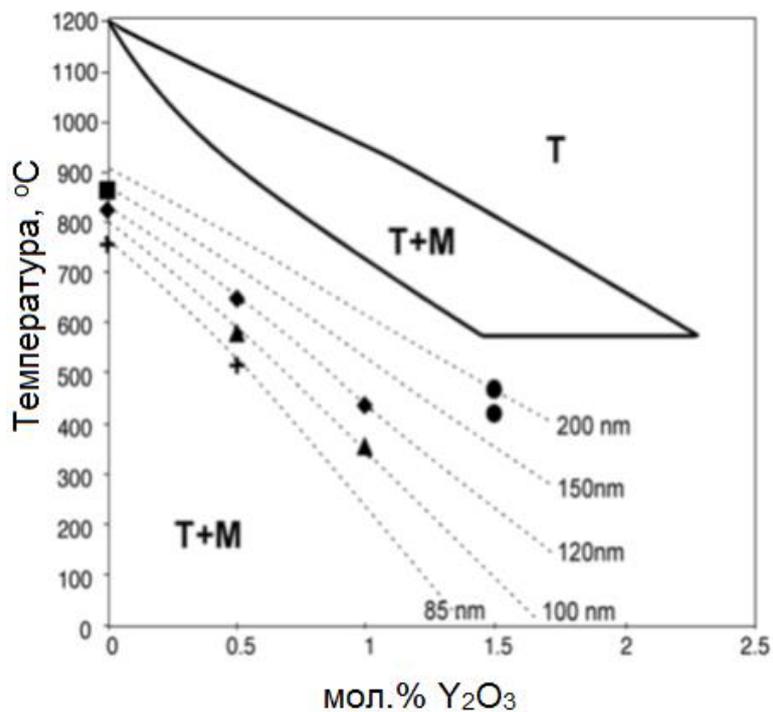


Рис. 8 Зависимость смещения фазовой границы Т → Т + ТМ от температуры и содержания стабилизирующей добавки.

Показано, что смещение границы фазового равновесия направлено в сторону уменьшения температуры с уменьшением размеров кристаллов и

увеличением стабилизирующей добавки (рис. 8). Это приводит к предположению возможности снижения количества  $Y_2O_3$  при спекании на более низкие температуры в связи с меньшим размером кристаллов.

### 1.2.1 Трансформационное упрочнение диоксида циркония

Диоксидциркониевые материалы имеют высокие значения трещиностойкости до  $20 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  (табл. 2) и занимают важное место среди керамических и композиционных материалов с высокими механическими характеристиками: микротрещиноватой структурой, дисперсноупрочненные частицами металлов, нитевидными кристаллами и волокнами [54].

Табл.2 Показатели трещиностойкости для разных материалов.

Материалы	Трещиностойкость ( $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ )	Примеры материалов
Трансформационно-упрочненные керамические материалы	$\cong 20$	$ZrO_2$ (MgO) $HfO_2$
Композиты с микротрещиноватой структурой	$\cong 10$	$Al_2O_3/ZrO_2$ $Si_3N_4/SiC$ $SiC/TiB_2$
Керамические композиты: керамика – металл (керметы)	$\cong 25$	$Al_2O_3/Al$ $Al_2O_3/Ni$ $WC/Co$
Керамические материалы, содержащие нитевидные кристаллы и пластины	$\cong 15$	$Si_3N_4/SiC$ $Si_3N_4/Si_3N_4$ $Al_2O_3/SiC$

Продолжение таблицы...		
Материалы	Трещиностойкость (МПа*м <sup>1/2</sup> )	Примеры материалов
Керамические материалы, содержащие волокна	≥30	CAS <sup>a</sup> /SiC LAS <sup>b</sup> /SiC Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiC SiC/SiC SiC/C Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<sup>a</sup> Кальцийалюмосиликатная стеклокерамика.		
<sup>b</sup> Литийалюмосиликатная стеклокерамика.		

Схематично распространение трещины изображено на рис. 9, из которого видно, что с увеличением зоны диссипации энергии происходит рост трещиностойкости  $\Delta K_{Ic}$  в диоксидциркониевых материалах.

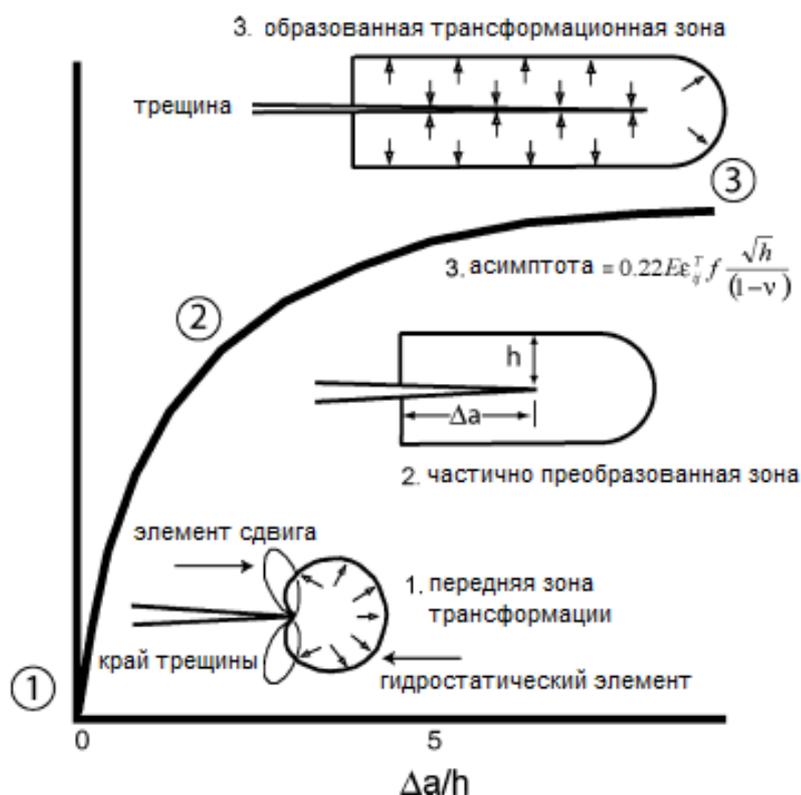


Рис. 9 Схематическое изображение зоны трансформации при развитии трещины [55,56].

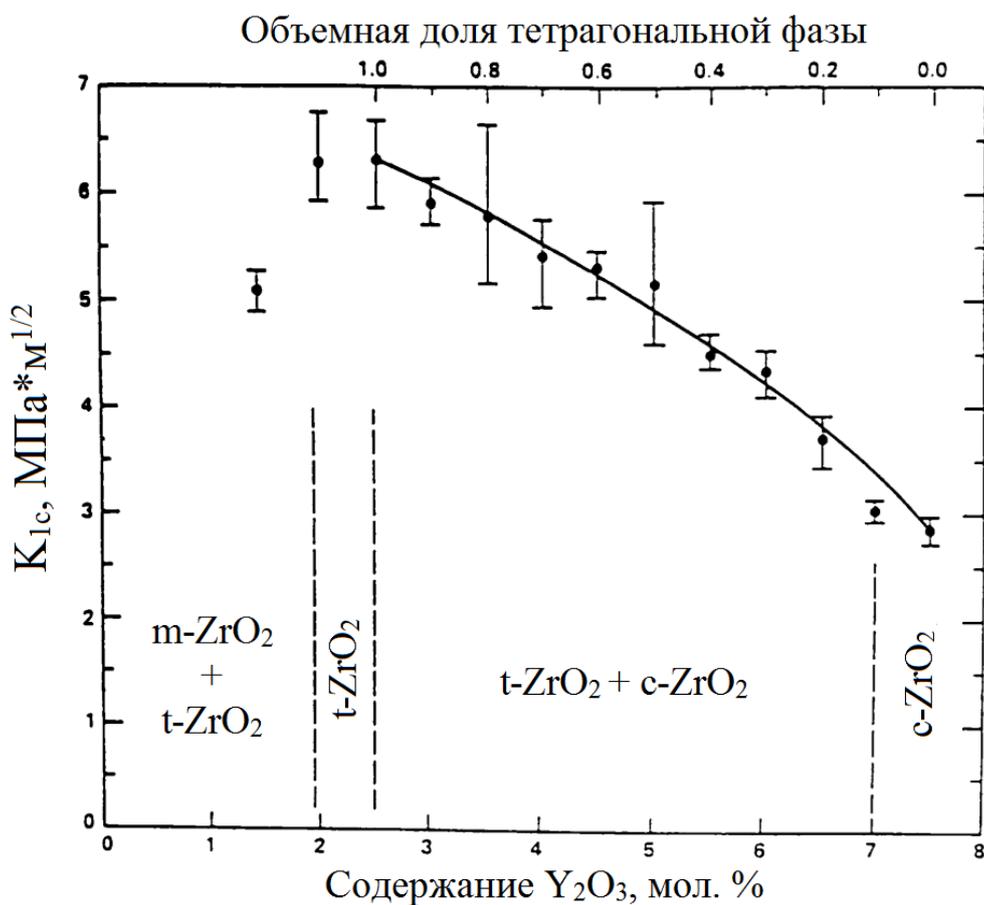


Рис. 10 Зависимость величины трещиностойкости от количества стабилизирующей добавки  $Y_2O_3$ .

Из зависимости (рис. 10) видно, что оптимальное количество тетрагональной фазы, исходя из значений трещиностойкости, содержится в материалах, содержащих от 2-х до 3-х мол.% оксида иттрия.

### 1.2.2 Частично стабилизированный диоксид циркония

Стабильность метастабильной тетрагональной фазы играет критическую роль в трансформационном упрочнении. При этом размер, заряд и концентрация катионов легирующих примесей влияют на стабилизацию. Было отмечено [57], что тетрагональность элементарной ячейки с/a, при помощи легирующих добавок может значительно изменяться и, таким образом, влиять на стабилизацию

тетрагональной фазы. Смещение анионов кислорода с их идеальных позиций в структуре флюорита влияет на стабильность, вызывая изменение кристаллической структуры. Оценка стабильности высокотемпературных фаз диоксида циркония как с термодинамической, так и с кинетической стороны описана [58]. С термодинамической точки зрения тетрагональная фаза может быть стабилизирована с добавлением достаточного количества стабилизирующих легирующих примесей, поскольку ее свободная энергия уменьшается с увеличением содержания легирующей примеси. Однако термодинамически метастабильные фазы (t- или c-ZrO<sub>2</sub>) также могут сохраняться при комнатной температуре, если энергии недостаточно для преодоления энергетического барьера активации превращения  $\Delta G$  (фазового перехода). Кинетическая стабильность фазы важна для стабилизации тетрагонального диоксида циркония в спеченных материалах. Было предположено [59], что кислородные вакансии также играют важную роль в стабилизации тетрагональной фазы. Основываясь на обозначении Крюгера-Винка реакции дефектообразования для диоксида циркония, легированного иттрием, можно записать в виде  $Y_2O_3 \xrightarrow{ZrO_2} 2Y'_{Zr} + 3O_o^x + V_o''$ , где  $2Y'_{Zr}$  означает, что атом Y занимает участок решетки Zr,  $3O_o^x$  обозначает атом кислорода, занимающий нормальный узел решетки, и  $V_o''$  выражает вакансию в узле кислородной решетки. Увеличение концентрации вакансий кислорода увеличивает беспорядок в системе ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и таким образом, увеличивает стабильность тетрагональной фазы. Были рассмотрены механизмы стабилизации фазы t-ZrO<sub>2</sub> в нанокристаллическом (<100 нм), субмикронном (0,1–1 мкм) и крупнозернистом (>0,1 мкм) гранулированном ZrO<sub>2</sub> [59]. Механические модели, основанные на поверхностной энергии, энергии деформации, дефектах решетки и т.д., были рассмотрены при анализе фазовой стабильности t-ZrO<sub>2</sub>. Интересным наблюдением было то, что генерация избыточных вакансий ионов кислорода в первую очередь ответственна за стабилизацию t-ZrO<sub>2</sub> при комнатной температуре в нанокристаллических материалах ZrO<sub>2</sub>.

Что касается эффекта размера зерен, то широко распространено мнение, что

тетрагональный диоксид циркония может быть стабилизирован при комнатной температуре только в том случае, если размер зерен  $t\text{-ZrO}_2$  в микроструктуре находится в диапазоне критических размеров.

Предположили, что существует критический диапазон размеров, независимо от температуры фазового перехода, в пределах которого частицы оставшегося тетрагонального диоксида циркония не могут трансформироваться под действием приложенной энергии [59, 60]. Это рассуждение подразумевает, что существует нижняя граница  $d$ , ниже которой частица не может трансформироваться. Верхняя граница  $d$  представляет собой предел, выше которого частицы самопроизвольно превращаются в  $m\text{-ZrO}_2$  во время охлаждения от температуры спекания, что может привести к ухудшению механических свойств, в частности, трещиностойкости. Установлено, что диапазон критических размеров, например, для композитов  $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ , составляет 62–95 нм и 0,38–0,45 мкм соответственно [59, 61].

Известно, что прочность и вязкость разрушения конструкционной керамики сильно зависят от размера частиц, химического состава исходного порошка и параметров спекания.

Процесс спекания и обработки керамики на основе диоксида циркония рассмотрен в работе [62]. Как правило, керамика  $Y\text{-ЧСЦ}$  может быть полностью уплотнена путем спекания при температуре 1400–1600 °С в течение 1–2 ч на воздухе. Время и температура спекания должны быть оптимизированы, чтобы ограничить рост зерна, т.е. желательно получить размер зерна в критическом диапазоне. Для керамики  $3Y\text{-ЧСЦ}$  размер зерна должен составлять 0,8 мкм, чтобы поддерживать полностью тетрагональную микроструктуру. Было продемонстрировано [63], что при 1550 °С  $3Y\text{-ЧСЦ}$  спекается до более высоких плотностей в  $\text{N}_2$  (до 99% относительной плотности), чем в атмосфере  $\text{O}_2$  (максимум 94%), в то время как при 1400 °С уплотнение в  $\text{O}_2$  лучше (до 96%), чем в  $\text{N}_2$  (максимум 94%). Различие в поведении объясняется структурой дефектов и растворимостью  $\text{N}_2$  в матрице  $\text{ZrO}_2$ .  $Y\text{-ЧСЦ}$  также были спечены до высокой плотности методом горячего прессования (1400–1500 °С в течение 1 часа под

вакуумом). Усовершенствованные методы уплотнения, такие как микроволновое (МВС) спекание и искровое плазменное спекание (ИПС), позволили получить Y-ЧСЦ с более тонкой микроструктурой и улучшенными свойствами при более низких температурах спекания за более короткое время. В результате применения комбинированного спекания МВС совместно с традиционным спеканием в печах с SiC нагревателями были получены плотные структуры при температуре около 1400 °С в течение 15–20 мин. Использование ИПС особенно актуально для производства наноструктурированной керамики: плотная керамика Y-ЧСЦ с размерами зерен ~100 нм была получена после спекания при температурах на 100–200 °С ниже, чем обычные методы спекания, и за более короткое время (~5 мин) [64].

По механическим свойствам, в частности сочетанию прочности и трещиностойкости, Y-ЧСЦ превосходит любую другую конструкционную керамику (рис. 11).

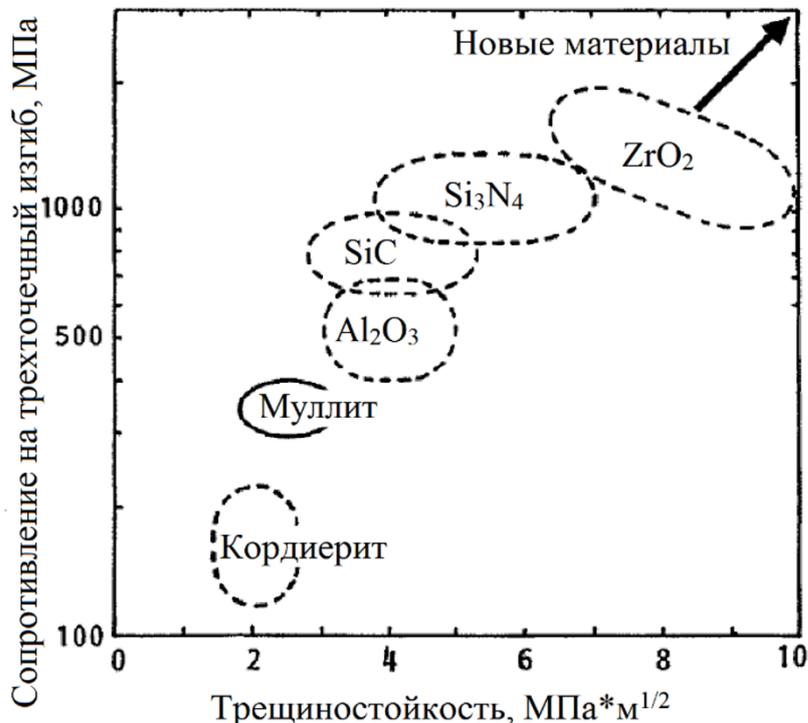


Рис. 11 Диапазоны прочности на трехточечный изгиб и трещиностойкости для разных материалов.

По разным литературным данным показатели трещиностойкости керамики Y-ЧСЦ могут варьироваться с изменением размера зерна (рис. 12).

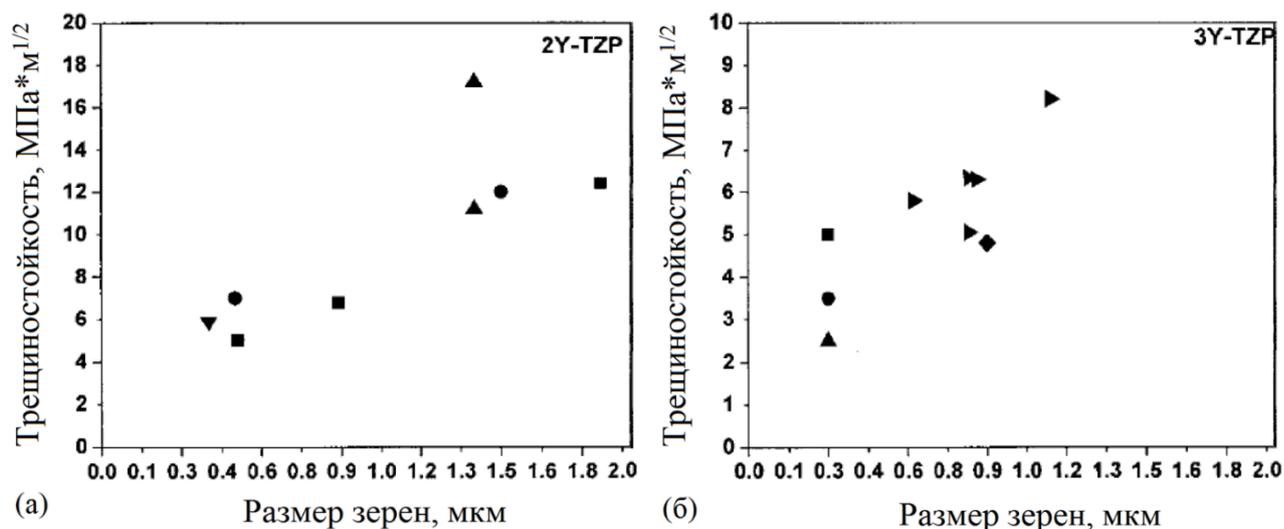


Рис. 12. Показатели трещиностойкости в зависимости от размера зерен по разным литературным данным, где 2Y-ЧСЦ – керамика  $ZrO_2$  с 2 мол.%  $Y_2O_3$ , 3Y-ЧСЦ – керамика  $ZrO_2$  с 3 мол.%  $Y_2O_3$ ) [65].

Твердость по Виккерсу обычно находится в диапазоне 11–13 ГПа, прочность при трехточечном изгибе в диапазоне 1300–1500 МПа после ГИП (горячее изостатическое прессование) (1400 °С/150 МПа) для образцов ЧСЦ, стабилизированных 2–3 мол. %  $Y_2O_3$  [66]. Высокие значения 1700 МПа были получены для 3Y-ЧСЦ, предварительно спеченного при 1250 °С и подвергнутого воздействию давления ГИП при 1500 °С/150 МПа в течение 0,5 часа. Из литературы известны данные по трещиностойкости, которые варьируются от 2 до 20 МПа·м<sup>1/2</sup>, в основном зависят от исходного порошка, параметров спекания и микроструктурных переменных (пористость, размер и форма кристаллов, фазового состава). В дополнение к этим факторам измеренная трещиностойкость также зависит от методов испытаний, которые обычно можно классифицировать на методы с длинными и короткими трещинами. Методы с длинными трещинами включают в себя образец формы параллелепипеда с одним V-образным надрезом. Методы с короткими трещинами включают измерение длины трещины

(радиальная/средняя) вокруг отпечатка пирамиды при измерении микротвердости (метод вдавливания), из которых рассчитывают с использованием известных формул [65, 66].

### **1.3 Особенности формирования нанодисперсных порошков**

Для получения керамических материалов, спекающихся при низкой температуре, обязательным условием является использование нанодисперсных порошков, характеризующихся высокой активностью к спеканию. Понятие «нанокристаллическая» керамика можно отнести к керамике с размерами зерен менее 100 нм. Мотивация для изучения нанокристаллической керамики заключается в уникальных свойствах, которыми она обладает. По мере того как размер зерна становится меньше, на границах зерен находится большая доля атомов (при размере зерна 6 нм почти половина атомов будет находиться на границах зерен), таким образом, свойства нанокристаллической керамики часто определяются границами зерен. Например, нанокристаллическая керамика может деформироваться пластически путем скольжения по границам зерен. Эта «сверхпластическая деформация» резко контрастирует с обычным хрупким поведением, свойственным традиционной керамике. Кроме того, нанокристаллическая керамика может иметь низкую теплопроводность. Теплопроводность прямо пропорциональна средней длине свободного пробега фононов, обычно эта средняя длина свободного пробега ограничена событиями рассеяния фононов и составляет порядка нескольких нанометров. При нанокристаллических размерах зерен расстояние между границами зерен приближается к нанометровому масштабу, и, следовательно, границы зерен также могут вносить значительный вклад в процесс рассеяния. Таким образом, нанокристаллическая керамика может являться ценным материалом, используемым в качестве теплоизоляционного покрытия. Испытания

микротвердости по Виккерсу показали, что нанокристаллическая керамика имеет меньшую микротвердость по сравнению с крупнозернистой керамикой при комнатной температуре и поэтому имеет тенденцию к наименьшему растрескиванию - повышению вязкости разрушения.

Десятилетия исследований по формированию образцов керамики показали, что однородность упаковки частиц в прессовке оказывает влияние на уплотнение во время спекания. Однородное формование нанокристаллических порошков является сложной технологической задачей, так как из-за своего небольшого размера нанокристаллические частицы весьма чувствительны к образованию межчастичных связей Ван-дер-Ваальса [67] во влажном или сухом состоянии. Даже если эти связи не образуются во время синтеза, притяжение Ван-дер-Ваальса может привести к тому, что частицы порошка соединятся вместе в агломераты во время обработки, сушки или хранения. Уплотнение этих фракталоподобных агломератов затем приводит к образованию неоднородной структуры упаковки частиц внутри прессовки и низкой плотности образца (за исключением случаев, когда сами агломераты очень плотные). Действительно, плохое уплотнение образцов, состоящих из нанокристаллических частиц, во многих случаях можно объяснить уровнем агломерации, присутствующем в исходном порошке.

Существуют серьезные проблемы со сжатием нанокристаллических частиц, которые нельзя отнести к агломерации. Одной из них является большое количество точечных контактов между частицами в единицу объема в нанокристаллическом порошке по сравнению с порошком с частицами микрометрового размера. Каждый из этих точечных контактов представляет собой источник сопротивления прессования посредством трения при уплотнении порошка, и, таким образом, общая сила трения при уплотнении может быть намного больше для нанокристаллического порошка, чем для порошка, состоящего из более крупных частиц. Следовательно, для данного материала напряжение во время уплотнения имеет тенденцию к меньшему скольжению частиц и их перегруппировке, чем для обычного порошка. Применение более высоких напряжений может заставить наночастицы скользить друг за другом, образуя более плотную упаковку. Это

может приводить в прессовке еще до обжига к возникновению больших остаточных напряжений, которые могут вызвать разрушение керамики во время последующей обработке или спекания. При достижении уплотнения нанокристаллические частицы образуются компакты, прозрачные для видимого света [68]. Эта прозрачность возникает несмотря на тот факт, что существует много внутренних поверхностей (границы пор, границы частиц), доступных для рассеяния света. Прозрачность можно объяснить масштабом этих неоднородностей: их размер и расстояние  $<100$  нм, в то время как видимые длины волн света начинаются при 400 нм. Прозрачность прессовок  $ZrO_2$  может быть полезна для контроля и качества нанокристаллических прессовок.

Одной из проблем, которая обсуждалась в литературе, является роль поверхностных адсорбатов в ограничении плотности прессовки. Поскольку размер частиц нанокристаллического порошка настолько мал, поверхностный адсорбирующий слой толщиной порядка нескольких нанометров может представлять большую объемную долю порошка, подлежащего уплотнению. Это может привести к значительному снижению плотности упаковки частиц. Интересны данные, которые указывают на то, что адсорбаты на нанокристаллических керамических частицах не всегда ограничивают эффективность упаковки. Например, уплотнение очень слабо агломерированного порошка  $ZrO_2$  с 3 мол.%  $Y_2O_3$  размером 15 нм после длительного воздействия влажного воздуха не привело к тому, что плотность прессовки стала ниже, чем плотность прессовок, достигнутая с размером частиц 0,3 мкм. Недавнее исследование, в котором измерялось количество поверхностного адсорбата, присутствующего в открытых нанокристаллических керамических порошках, показало, что оно довольно низкое - около 1-2 мл адсорбированного газа на 1 м<sup>2</sup> площади поверхности порошка. Это приблизительно соответствует менее чем 2 монослоям адсорбата, предполагая, что типичный адсорбат занимает площадь поверхности 0,04 нм<sup>2</sup>. Также отмечалось, что ультрадисперсные керамические порошки, как правило, обладали поверхностными адсорбатами в 10 раз меньше, чем ультратонкие металлические порошки, из-за пониженного уровня

хемосорбции поверхности в случае керамики.

К основным методам получения нанопорошков керамики  $ZrO_2$  можно в первую очередь отнести химическое осаждение, плазмохимический и криохимический. Однако в каждом методе могут существенно меняться условия синтеза (рН, температура, давление, газовая среда), применяться различные исходные прекурсоры, вводиться дополнительно добавки, снижающие агрегацию, может использоваться различное оборудование – мешалки, химические реакторы. Получаемые порошки обладают различными характеристиками или «качеством» получаемого продукта, а именно: размер частиц, степень агрегации порошка, фазовый состав и однородность распределения элементов.

Ниже приведены конкретные методы синтеза нанодисперсных порошков с целью получения низкотемпературных керамических материалов на основе диоксида циркония.

## **1.4 Синтез нанодисперсных порошков**

### **1.4.1 Осаждение из растворов и золь-гель метод**

Одним из наиболее известных методов ведения синтеза нанопорошков является золь-гель метод, описанный во многих работах [69, 70].

В работе [71] порошок  $ZrO_2$  был синтезирован с использованием  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ . Для понижения агрегации при синтезе добавляли полиэтиленгликоль с разной молекулярной массой (ПЭГ2000/ПЭГ400) в массовом соотношении к общему количеству порошка = 1,5 масс. % до образования однородного раствора. Затем исходный раствор по каплям добавляли к 2,5 масс.% раствору гидроксида аммония при непрерывном интенсивном перемешивании при комнатной температуре до значения рН ~ 10. Полученный гидрогель выдерживался

в течение 15 ч при комнатной температуре с последующей фильтрацией и многократной промывкой деионизированной водой и абсолютным этанолом для удаления свободной воды, содержащейся в гидрогеле. Полученный гель диспергировали ультразвуком и затем обрабатывали в автоклаве при 260 °С в течение 1 ч при 10 МПа, с начальным давлением азота 1,5 МПа. Полученный порошок имел размер частиц от 2 – 2,5 нм. Приготовленный порошок подвергали одноосному прессованию при давлении 500 МПа. Плотная керамика была получена при температуре 1100 °С, с размером кристаллов 300 нм и относительной плотностью 96-99%.

Другой метод осаждения из раствора с получением геля с использованием органических соединений - «алкоксидный» метод и аналогичный с использованием неорганических соединений - «хлоридный» [72]:

Оба метода подразумевали гидролиз разбавленного раствора смеси прекурсоров  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$  в избытке гидролизующего агента. Для «алкоксидного» метода использовали свежеприготовленный Zr-амилоксид (Амилоксид циркония легко образуется при действии амилового спирта на тетрахлорид циркония в присутствии аммиака) [73]. Гидролиз проводили в дисперсионном турбинном реакторе [74]. После гидролиза гель промывали водой для удаления органических растворителей. Затем водный гель отфильтровывали и подвергали помолу в этаноле. Затем гель трижды промывался избытком этанола, чтобы удалить свободную воду из геля [74]. Прекурсоры для второго способа -  $ZrCl_4$  и  $YCl_3$ , которые были растворены в HCl (0,4M). Раствор из смеси прекурсоров был медленно добавлен к избытку 25% раствора аммиака. Этот метод называется «хлоридным». Во время гидролиза pH оставался на уровне 11 или более. Процедуру гидролиза и промывки проводили в том же реакторе, который описан для алкоксидного способа. Промывка полученного из хлорида геля водой должна выполняться очень тщательно, чтобы удалить хлориды из раствора. По этой причине гель промывали примерно восемь раз в растворе с постепенно уменьшающимся количеством аммиака. Затем гель трижды промывали спиртом для удаления свободной воды таким же образом, как описано для «алкоксидного»

метода. Оба геля (производные «алкоксида» и «хлорида») отфильтровали, высушили на воздухе в течение 16 часов (390 К), подвергли сухому помолу (в пластиковом контейнере с тефлоновыми шариками) и прокалили при 820 К в течение 2 ч, после чего они высохли и были снова подвержены сухому помолу.

Таким образом, ультрадисперсные керамические порошки  $ZrO_2$ , легированные  $Y_2O_3$ , получали двумя различными способами осаждения из водного геля: гидролизом алкоксидов металлов и хлоридов металлов. Оба порошка имеют размер частиц диаметром 8 нм. Керамические порошки, полученные гидролизом алкоксидов металлов, состоят из пористых агломератов неправильной формы с диаметром 18 нм. Бимодальное распределение пор по размерам в компактном алкоксиде после изостатического прессования при 400 МПа объясняется наличием этих пористых агрегатов. Керамические порошки, полученные гидролизом раствора хлорида металла, получились более плотные, состояли из более прочных агломератов более правильной формы. В этих порошках структура агрегатов не наблюдается. Это подтверждается наличием только одного типа пор после изостатического прессования при 400 МПа, сходством по размерам кристаллов. Агломераты в порошках, полученных из хлоридов и алкоксидов достаточно хрупкие, чтобы полностью разрушиться во время прессования перед спеканием. Микроструктура порошка  $ZrO_2$ , синтезированного из хлоридов, имеет более интенсивное спекание при низких температурах по сравнению с порошком алкоксида. Гидролиз и промывка в сильных основных условиях приводят к получению порошка, который имеет более низкую степень агрегации, чем гидролиз в нейтральных или кислых условиях.

#### **1.4.2 Гидротермальный метод**

Гидротермальный синтез имеет большой потенциал для получения диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия ( $Y-ZrO_2$ ), при

температуре, близкой к комнатной. Условия обработки керамики Y-ZrO<sub>2</sub>, включая процессы синтеза порошка, формования и спекания, должны тщательно контролироваться для достижения желаемых свойств. Очень важно получить мелкодисперсный порошок с узким интервалом распределения частиц по размерам, чтобы иметь высокую активность к спеканию для получения плотной керамики при максимально низкой температуре. Процесс соосаждения и прокаливания является преобладающим традиционным технологическим методом, используемым в промышленности для получения диоксида циркония. Гидротермальный синтез, однако, является более привлекательным процессом для синтеза порошков субмикронного и нанометрового размера из-за меньшего количества побочных продуктов в процессе синтеза. Гидротермальный синтез порошка ZrO<sub>2</sub> включает процесс начального соосаждения, аналогичный описанному выше, с последующей гидротермальной обработкой для получения безводного кристаллического порошка. Порошок затем фильтруют, промывают и сушат. Прокаливание порошков не требуется. Характеристики порошка, включая размер кристаллитов, кристаллическую фазу, распределение частиц по размерам и степень агрегации, зависят от условий синтеза, таких как pH раствора, концентрация ионов, температура и время реакции.

Синтез порошков происходил с использованием прекурсоров цирконилхлорида (ZrOCl<sub>2</sub>\*8H<sub>2</sub>O) и (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O). Синтез проводился с использованием трех типов маточных растворов при 100 °С. Это были: (а) соосажденные гидроксидные суспензии Zr(OH)<sub>4</sub>, содержащие 6 мол.% Y(OH)<sub>3</sub> при pH 9,5 и 13,9; (б) механические смеси суспензий Y(OH)<sub>3</sub> и Zr(OH)<sub>4</sub> при pH 13,9; (в) суспензии Y(OH)<sub>3</sub> при pH 13,9. Y(OH)<sub>3</sub> и Zr(OH)<sub>4</sub> были соосаждены из смеси 94 мл 0,1 М раствора ZrOCl<sub>2</sub> и 6 мл 0,1 М раствора Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> путем добавления 10М раствора КОН до достижения pH 9,5 (образец YZ10) и до pH 13,9 (образец YZ14). Аналогично, механические смеси Y(OH)<sub>3</sub> и Zr(OH)<sub>4</sub> готовили путем осаждения каждого гидроксида отдельно при pH 13,9 с последующим перемешиванием суспензий (образец MYZ14) в объемном соотношении 94% ZrO<sub>2</sub> и 6% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Суспензию Y(OH)<sub>3</sub> готовили из 0,1 М раствора Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, добавляя 10М раствор

КОН до достижения pH 13,9 (образец Y14). Для каждой обработки использовали суспензию объемом 50 мл при температуре около 100 °С (температура кипения), при различном времени кипения. Например, образец YZ14-2А синтезировали из соосажденной суспензии 94% ZrO<sub>2</sub> и 6% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при pH 13,5 и температуре 100 °С в течение 2 ч. Суспензию готовили из смеси 0,1М раствора ZrOCl<sub>2</sub> и 0,1М Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*5H<sub>2</sub>O (pH~2,8) путем добавления 10М КОН. Условия и результаты эксперимента для лучших образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Экспериментальные условия для образцов, синтезированных гидротермальным методом.

Образец	Раствор	pH	T, °C	Время реакции, час	Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний размер частиц, нм
MYZ14-2	Механическое смешение Zr(OH) <sub>4</sub> и Y(OH) <sub>3</sub>	13,9	100	2	140	7
YZ14-0.5	0,1М ZrOCl <sub>2</sub> - 0,1М Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> - 10М КОН	13,9	100	0,5	220	5
YZ14-1	0,1М ZrOCl <sub>2</sub> - 0,1М Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> - 10М КОН	13,9	100	1	180	6
YZ14-24	0,1М ZrOCl <sub>2</sub> - 0,1М Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> - 10М КОН	13,9	100	24	170	6

Используя теоретическую растворимость соответствующих Zr(OH)<sub>4</sub> и

$Y(OH)_3$  для оценки синтетических исследований, кристаллизация из соосажденных гидроксидов иттрия и циркония в  $Y_2O_3-ZrO_2$  при  $100\text{ }^\circ\text{C}$  была продемонстрирована в течение различного времени реакции. Синтез в сильнощелочных условиях ( $pH\sim 14$ ) приводит к образованию очень мелких частиц размером  $\sim 10$  нм с площадью поверхности  $170\text{--}220\text{ м}^2/\text{г}$ . Даже при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  в сильнощелочном растворе наблюдается кристаллизация до ангидрида, что указывает на то, что  $Y_2O_3-ZrO_2$  является термодинамически стабильной фазой при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  [75].

### 1.4.3 Плазмохимический метод

Как правило, рассматриваемые способы получения частиц тетрагонального диоксида циркония первоначально требуют использования метода соосаждения из раствора, с последующей прокалкой в печи, процессом, который приводит к спеканию и росту наночастиц. Чтобы исключить необходимость применения как легирующих примесей, так и прокалки, для синтеза тетрагональных наночастиц диоксида циркония был использован метод одностадийного синтеза - импульсная плазма в жидкости [76-80]. Импульсная плазма возникает из-за пробоя межэлектродного пространства при большой разности потенциалов между двумя электродами. Эта энергия может испарять, плавить и активировать многие виды металлов, что позволяет им взаимодействовать с жидкостями. Короткая длительность импульсной плазмы - около нескольких микросекунд в системе - выделяет мало тепла, что приводит к образованию наночастиц меньшего размера; также раствор охлаждает метастабильную фазу наночастиц.

На рис. 13 показана схема импульсной плазмы в жидкой системе с графиком длительности одного импульса и жидкости, полученной в результате синтеза плазмы.

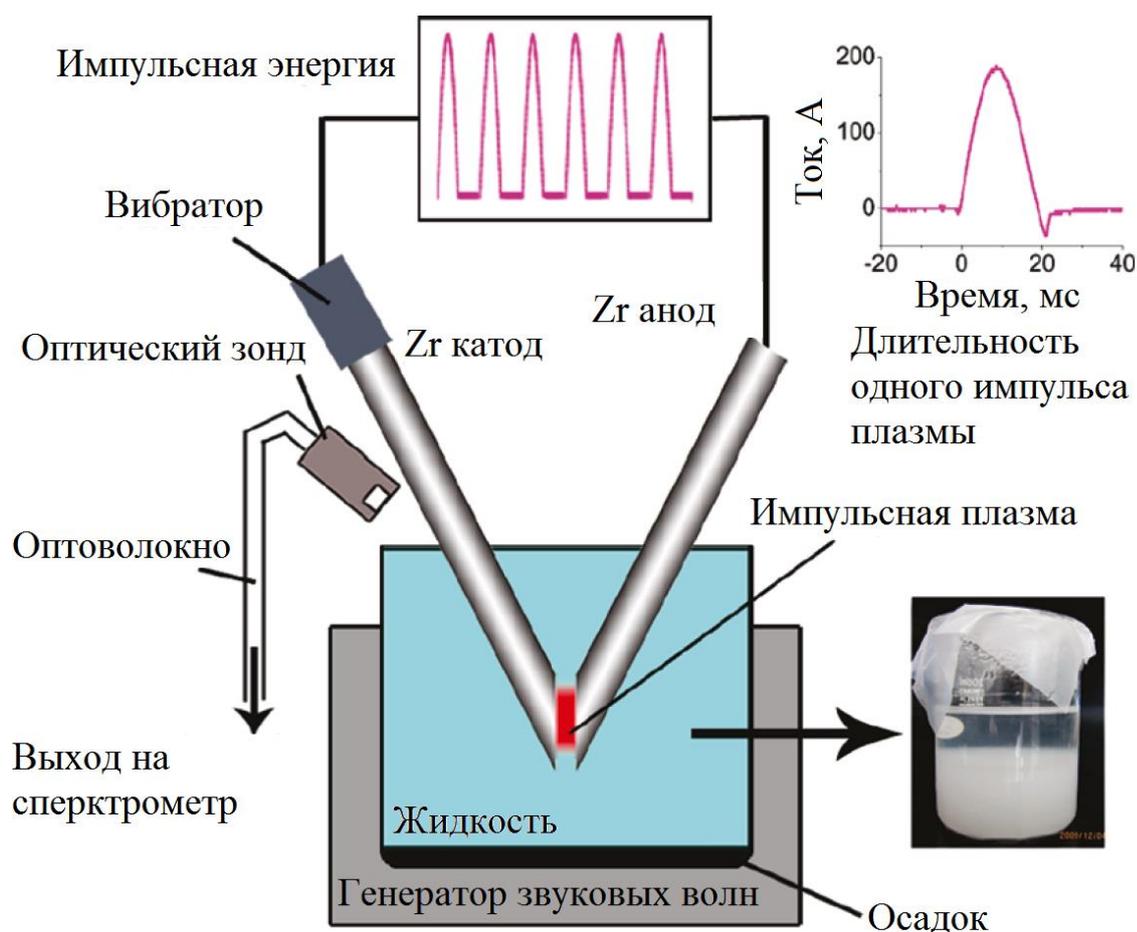


Рис. 13. Схема установки импульсной плазмы в жидкой системе с графиком длительности одного импульса и жидкости после синтеза плазмы с выдержкой 12 ч. [76].

Результаты рентгеноструктурного анализа осадка показывают наличие моноклинной и тетрагональной фазы. Спектры комбинационного рассеяния наночастиц из верхней части образца также подтвердили, что присутствует чистая тетрагональная фаза диоксида циркония, полученная импульсной плазмой в растворе аммиака. Таким образом, полученный размер частиц менее 5 нм облегчает стабилизацию тетрагональной фазы. Площадь поверхности частиц (метод БЭТ) составляла 108,15 м<sup>2</sup>/г. Это соответствует небольшому размеру частиц и высокой поверхностной энергии, которая стабилизирует метастабильную фазу диоксида циркония без добавления стабилизирующих добавок.

Порошки, полученные данным методом, обладают потенциалом фотокаталитического разложения чистой воды и фотокаталитического

восстановления диоксида углерода.  $\text{TiO}_2$  – самый распространенный фотокатализатор, используемый в настоящее время. Сам по себе он работает только в ультрафиолетовом свете из-за своей запрещенной зоны, ограничивая его использование только до 4% поступающей солнечной энергии. 43% всей солнечной энергии – это видимый свет. Поэтому, высокое поглощение видимого света  $t\text{-ZrO}_2$  образцов свидетельствует об их потенциальном использовании в качестве фотокаталитического материала, в том числе, и в качестве фотоинициатора в области видимого света.

#### 1.4.4 Криохимический метод

В данном методе [81] гель (осажденные порошки) после фильтрования замораживается при температуре  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. После охлаждения были получены ксерогели с рентгеноаморфной структурой. Большинство агломератов в составе ксерогеля, по данным седиментационного анализа, имели размер 100-200 нм, это в 8-10 раз меньше размера агломератов в геле, не подвергнутом криохимическому воздействию.

При замораживании соосажденных гидроксидов диффузионная подвижность частиц ограничена в соответствии с уравнением Аррениуса, что приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия частиц осадка. Вода была удалена из замороженного осадка сублимацией. Это позволило удалить растворитель, и как следствие, избежать его плавления и сохранить однородность распределения компонентов в выпавшем в осадок продукте. Кривая ДТА (рис. 15б), характеризующая термолиз ксерогеля после замораживания при  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ , не проявляет эндотермических эффектов, соответствующих процессам дегидратации; то есть удаление большей части адсорбированной и кристаллизационной воды происходит во время замерзания осадка. Потеря веса исследуемого образца составляет всего 10%. Согласно ДТА, зафиксировано снижение температуры

кристаллизации метастабильной фазы  $c\text{-ZrO}_2$  ( $435\text{ °C} \rightarrow 400\text{ °C}$ ), что, по-видимому, связано с тем, что замораживание осадка позволяет сохранить наноразмерные частицы и повысить реакционную способность ксерогеля. Средний размер зерна твердого раствора  $t\text{-ZrO}_2$  в образцах составляет 5–7 нм. Дальнейшее повышение температуры до  $600\text{ °C}$  приводит к образованию  $t\text{-ZrO}_2$  (рис. 14) со средним размером частиц 8–10 нм. При термообработке в интервале температур  $700\text{–}1350\text{ °C}$  сохраняется однофазный характер тетрагональной структуры в синтезированных порошках.

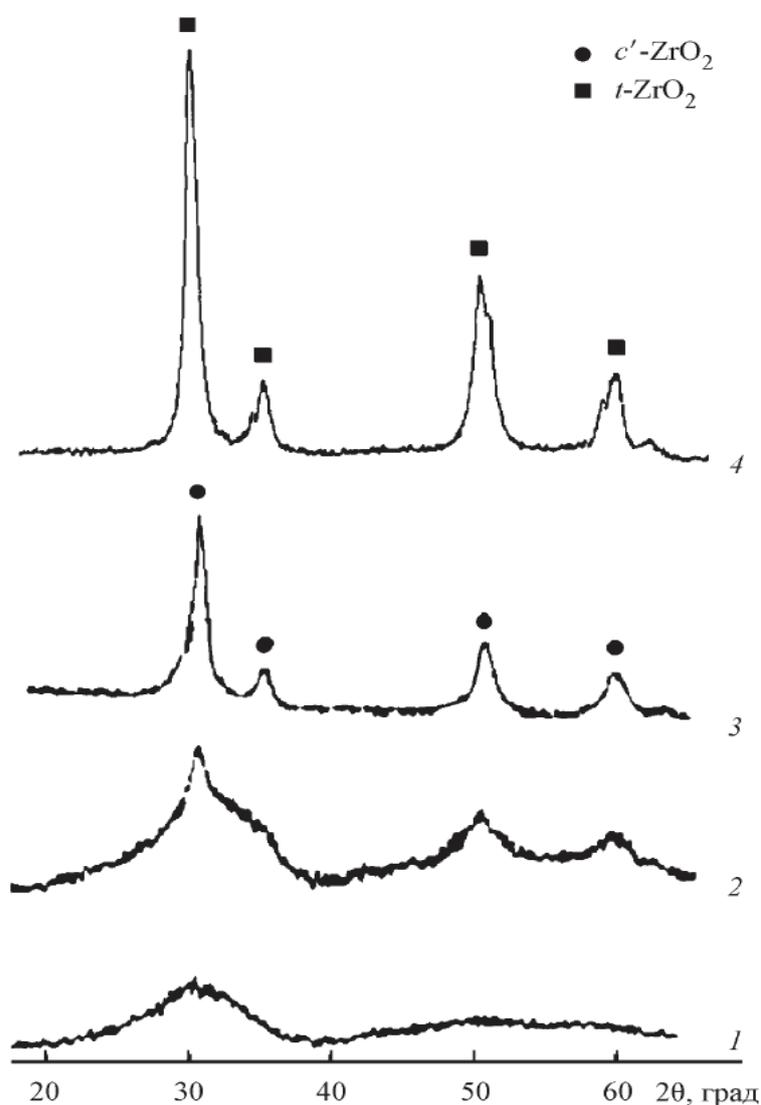


Рис. 14. Последовательность процесса образования  $t\text{-ZrO}_2$  в образцах при различной температуре обработки ( $^{\circ}\text{C}$ ): 25 (1), 250 (2), 400 (3), 600 (4).

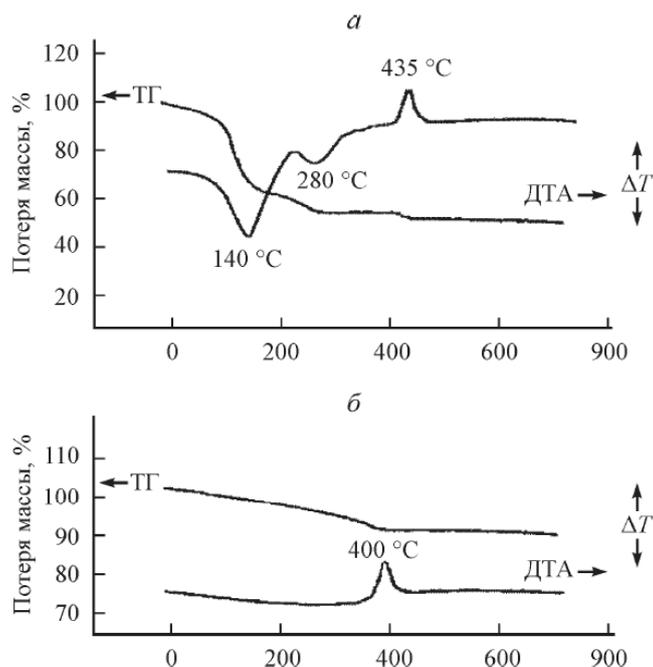


Рис. 15. Результаты термического анализа, где а – до замораживания, б – после замораживания при  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 24 часов.

Данный метод приготовления нанокристаллического стабилизированного порошка  $\text{ZrO}_2$  может применяться в восстановительной стоматологии. Он обеспечивает синтез химически чистых нанопорошков, не требует дорогих реагентов и сложного высокотемпературного оборудования.

### 1.5 Кинетика процесса спекания керамических материалов

Феноменологические представления о спекании на отдельных стадиях подробно описаны в работе [82]. На начальной и промежуточной стадии спекания наблюдается припекание и уплотнение, на заключительной – удаление закрытых пор. Припекание для реальных мелкодисперсных порошков практически не поддается прямым наблюдениям; на заключительной стадии явления усложнены рекристаллизацией и коалесценцией пор. Поэтому на практике спекание рассматривают как уплотнение, пользуясь тем, что кривая усадки в принципе

отражает почти все элементарные процессы, представляющие интерес для исследователя [22, 82, 139].

Исходя из теоретических представлений и результатов модельных опытов, кинетику изотермического уплотнения обычно описывают выражением:

$$\Delta l/l = K \cdot \tau^m \quad (1)$$

$$K = K_0 \exp(-Q/(R \cdot T)), \quad (2)$$

где  $\Delta l/l$  – относительная усадка;  $\tau$  – время;  $m$  – характеризует механизм уплотнения;  $Q$  – энергия активации;  $R$  – газовая постоянная.

Константа скорости  $K$  экспоненциально растет с температурой  $T$  и учитывает поверхностное натяжение, размер частиц, коэффициент диффузии и др. величины. При построении графиков  $\lg(\Delta l/l) - \lg \tau$  обычно получают прямые линии, тангенс угла наклона которых к оси абсцисс дает величину  $m$ . При  $m$  равно  $\text{const}$  в определенном интервале температур для различных ее значений в указанных координатах такая связь аппроксимируется как семейство параллельных прямых, расстояние между которыми определяется зависимостью усадки от температуры. Картина нарушается при изменении механизма усадки (т.е. формально при изменении величины  $m$ ).

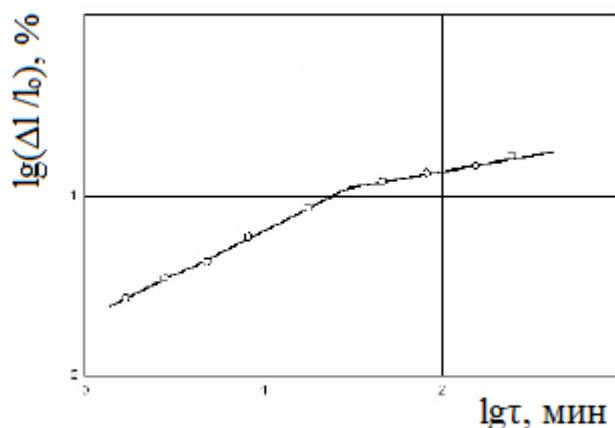


Рис. 16. Вид кривой изотермической кинетики усадки в логарифмических координатах при спекании керамического образца при 1550 °С.

Зависимость скорости усадки от температуры характеризуется величиной кажущейся энергии активации. Экспоненциальный вид функции позволяет определить эту величину как частную производную скорости процесса по

температуре при постоянном структурном состоянии образца. Для ее определения необходимы данные по усадке при различных температурах. При неизменном механизме процесса (исходя из степенного вида кинетики при  $m$  равно const) в координатах  $\ln[d(\Delta l/l)/d\tau] - 1/T$  должны наблюдаться прямолинейные зависимости (рис. 17) [83–86]. Тангенс угла наклона прямой пропорционален кажущейся энергии активации, как видно на рисунке 17; скорость усадки взята в виде пропорциональной ей величины – обратного значения температуры достижения данной усадки.

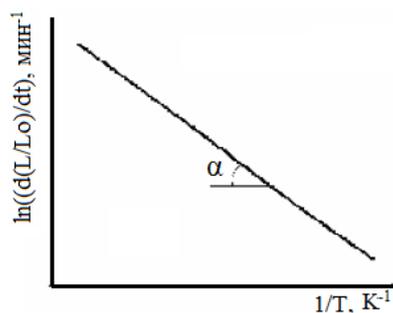


Рис. 17 Зависимость скорости усадки от температуры.

Теоретический анализ спекания предполагает, что начальная его стадия не сопровождается ростом зерен. Однако этого не наблюдается в действительности, поскольку высокодисперсные порошки показывают увеличение размеров частиц уже при таких температурах, когда спекание их не наблюдается. При изучении спекания обнаружено также, что кинетика усадки образцов из частиц приблизительно одинакового размера в сильной мере зависит от их формы, состояния поверхности и дефектности [87, 88].

Предлагаемые различными авторами кинетические уравнения (найденные эмпирически или выведенные из теоретических представлений о спекании) включают величины линейной или объемной усадки или некоторые параметры уплотнения, которые представляют собой различного рода соотношения плотностей сырца, спеченного материала и монокристалла. Они не отвечают поведению реальных систем. Трудности описания одним математическим выражением процесса спекания связаны со сложным характером изменения

порошков и сменой физических механизмов массопереноса. Найти точное математическое выражение в общем случае не представляется возможным.

В литературе можно найти различные кинетические зависимости усадки при спекании металлических порошков. Показано, что наиболее часто употребляемые при анализе кривых простые степенные или экспоненциальные функции для уплотнения во времени отвечают экспериментальным данным только в узком интервале изменения переменных параметров (время, температура). Анализ уплотнения реальных порошков, проведенный В.А. Ивенсеном [89, 90], показывает, что степенные зависимости уплотнения во времени вида:

$$v = v_n (1 - B\tau)^3, \quad (3)$$

$$\text{или } v = v_n (1 - k\tau^n), \quad (4)$$

$$\text{или } v = v_n (k\tau + 1)^{-1}, \quad (5)$$

где  $v$  – относительный объем пор;  $v_n$  – относительный объем пор в начальный момент;  $\tau$  – время;  $B$ ,  $n$ ,  $k$  – константы пригодны лишь для приближенной оценки хода процесса в коротких отрезках времени.

Из уравнений 3 и 4 следует, что через некоторый промежуток времени (порядка 10 часов) все поры должны исчезнуть, чего никогда не наблюдается на опыте. Уравнение 5 более точно описывает процесс, однако при больших временах оно дает погрешности.

Другие виды функциональных зависимостей (например, линейная связь плотности и логарифма времени, экспоненциальная и другие зависимости) также не всегда соответствуют экспериментальным данным и, как правило, не отвечают начальным и конечным условиям протекания процесса (конечность скорости спекания в начальный период, ограниченное возрастание плотности при бесконечно больших временах и т.д.).

На основании тщательного рассмотрения и анализа результатов В.А. Ивенсеном сделан вывод, что в наилучшем соответствии с экспериментом находится выражение:

$$dv/(v d\tau) = -q(v/v_n)^m, \quad (6)$$

где  $v$  – относительный объем пор;  $v_n$  – относительный объем пор в

начальный момент;  $\tau$  – время;  $q = dv/(v_n d\tau)$  имеет смысл скорости относительного сокращения объема пор в начале изотермического процесса;  $m = \text{const}$ . Интегрирование этого выражения дает:

$$v = v_n (q \cdot m \cdot \tau + 1)^{-1/m}. \quad (7)$$

Отклонение от рассматриваемой зависимости для металлов наблюдается в тех случаях, когда используются порошки, показывающие расширение в обжиге вследствие химических превращений в материале или когда происходит «захлопывание» в порах различных газов, а также при резко анизотропных кристаллах. Отклонения наблюдаются также при фазовых переходах в процессе спекания.

В соответствии с представлениями Б. Я. Пинеса в начале спекания усадка во времени  $t$  должна расти примерно линейно, а затем пропорционально  $t^{1/2}$ , что экспериментально наблюдали для корунда.

При проведении экспериментов в небольшом интервале изменения переменных часто наблюдают степенной характер усадки во времени:

$$y = A\tau^n, \quad (8)$$

где  $y$  – относительная усадка;  $A$ ,  $n$  – эмпирические константы.

Величина  $A$  зависит от температуры и включает характеристики образца;  $n$  обычно показывает механизм процесса. Поскольку  $A$  и  $n$  изменяются в зависимости от смены механизмов, то наблюдаемые на опыте их значения являются средневзвешенными для нескольких элементарных процессов, протекающих одновременно. Кроме того, это выражение имеет ряд недостатков, рассмотренных выше. Тем не менее, вследствие простоты обработки и интерпретации данных экспериментаторы чаще всего пользуются именно этим уравнением, поскольку результаты сравнительно кратковременных опытов в координатах  $\lg y - \lg \tau$  обычно лежат на прямой линии с одним или несколькими перегибами.

Величина  $n$  в реальных случаях изменяется в широких пределах от 1 (и даже выше) на ранних стадиях спекания до значений менее 0,1 при высоких степенях уплотнения. Она определяется механизмом переноса массы и структурным состоянием порошкового тела. Исходя из теоретических соображений, обычно

считают, что для усадки, контролируемой объемной диффузией, величина  $n$  лежит около  $1/2$ , а диффузией по границам зерен – около  $1/3$ . Однако эти значения получены только для моделей. В случае спекания реальных порошков наблюдаемая величина  $n$  изменяется вследствие влияния формы частиц и распределения их по размерам, миграции границ зерен и их роста, присутствия неравновесных и структурных дефектов и т.д. Определенную роль здесь также играют процессы усадки, вызванные усилиями, возникающими при неоднородном сжатии сырца.

По величине энергии активации судят о механизме спекания; обычно ее сравнивают со значениями, полученными для других процессов (ползучесть, диффузия, электропроводность и т.д.). Понятие «энергия активации спекания» является условным, поскольку здесь наблюдается несколько элементарных процессов. Поэтому часто говорят об эффективных, кажущихся величинах. Трудности в ее оценке связаны с тем, что при спекании параллельно протекают накладывающиеся на него структурные изменения. Затем, очень высокие начальные скорости процесса затрудняют точное определение скорости в нулевой момент изотермической выдержки. Кроме того, практически невозможно осуществить спекание в строго изотермических условиях, так как силы поверхностного натяжения действуют и во время нагрева до необходимой температуры [91].

## **1.6 Особенности спекания по твердофазному и жидкофазному механизмам**

Концепция развития технологии современных конструкционных керамических материалов направлена на повышение механических свойств. Повышение прочности, износостойкости и трещиностойкости позволит повысить надежность изделий и их срок службы. Поэтому основные исследования по разработке новых составов материалов направлены на создание однородных мелкокристаллических и нанокристаллических структур. Это достигается

различными методами, среди которых можно выделить технологии керамических материалов, позволяющие снизить температуру спекания и за счет этого ингибировать рост кристаллов с одновременным достижением высокой плотности керамики.

Для создания мелкокристаллической керамики с размером частиц около нескольких мкм, или нанокристаллической плотной керамики, необходимо выполнить два основных условия – использовать нанопорошки и при спекании максимально снизить собирательную рекристаллизацию (снизить рост кристаллов). Другим обязательным требованием к материалам из  $ZrO_2$  является необходимость получения тетрагональной модификации ( $t-ZrO_2$ ), которая обладает высокими механическими свойствами (прочностью и трещиностойкостью).

Для этого применяют специальные стабилизирующие тетрагональную фазу добавки, к которым относятся щелочноземельные оксиды двухвалентных металлов – Ca, Mg, Ba, а также некоторые оксиды редкоземельных металлов – это в основном Y, Yb и Ce [22]. Спекание подобных материалов проходит по твердофазовому механизму при высоких температурах (1450-1750 °C), что приводит к росту кристаллов и соответствующему падению прочности. Достичь плотного мелкокристаллического состояния при сохранении исходного фазового состава возможно при использовании горячего или изостатического прессования (позволяет снизить температуру спекания) или электроискрового спекания (позволяет резко сократить время спекания).

Спекание по «классической» технологии без давления нанодисперсных керамических порошков до полной плотности часто сопровождается усиленным ростом зерна, особенно на заключительной стадии (III) спекания. Эта проблема, которая изучалась как теоретически, так и экспериментально, представляется основной причиной потери нанокристаллического характера керамического компакта и, следовательно, потери его особых свойств. Рост зерна во время уплотнения может быть подавлен, если приложить соответствующую силу, то есть во время горячего прессования (ГП) или горячего изостатического прессования (ГИП). Применение ГИП для получения поликристаллической керамики

тетрагонального диоксида циркония стабилизированного  $Y_2O_3$  описано в следующих работах [92-95]. При этом для достижения нанокристаллических структур керамики в качестве исходного материала используют в основном нанодисперсные порошки, полученные влажным химическим осаждением [96-99]. В работе [100] подробно исследовано влияние режимов спекания на микроструктуру и фазовый состав  $ZrO_2$ , содержащего 3 мол.%  $Y_2O_3$ . Спеченные материалы без приложения давления (предварительный обжиг) имели относительную плотность 71-72% при 1100 °С, 71-73% при 1200 °С и 72-75 при 1300 °С (рис. 18). Затем предварительно обожженные образцы подвергались ГИП (150 МПа). Наиболее плотные образцы с относительной плотностью 98,5-100 % были получены только при низких температурах ГИП 1100 °С. Также это касается и размера частиц, которые были наименьшими 22-24 нм после предварительного обжига при 1100 °С и последующего ГИП при 1350 °С. Подобное уплотнение характерно для мелкокристаллических материалов с размером кристаллов 150-300 нм и спеченных при низких температурах 1200-1300 °С [101, 102].

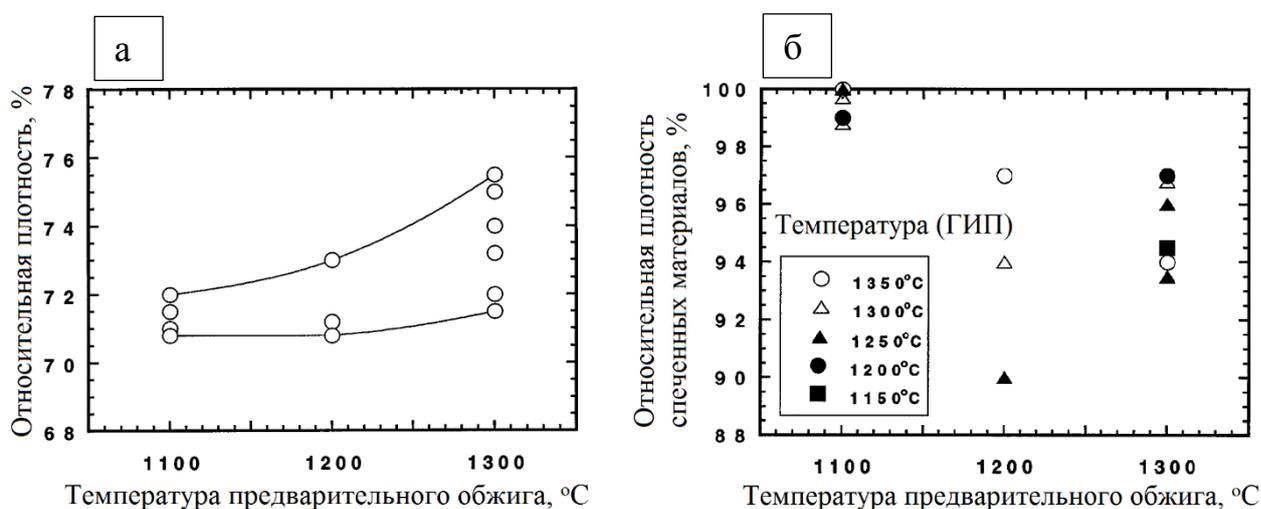


Рис. 18 Влияние предварительного обжига (а) и окончательного спекания (б) на плотность керамики.

По результатам работы [100] были сделаны следующие выводы: а) размер зерна в зависимости от конечной относительной плотности при различных

температурах ГИП, размер зерна при повышенном уплотнении образцов во время процесса ГИП; б) объемная доля тетрагональной (t) фазы уменьшалась с увеличением температуры предварительного спекания. Эти результаты показывают, что размер зерна и плотность образца оказывают существенное влияние на стабильность тетрагональной фазы. Чем мельче размер зерна, тем быстрее происходит процесс уплотнения во время ГИП из-за ползучести по границе зерен (рис. 18, 19). Более высокие плотности материала соответствуют более высоким упругим ограничениям тетрагональных зерен, что, в свою очередь, делает их более устойчивыми к мартенситному тетрагонально-моноклинному фазовому превращению [103, 104]. Таким образом, более плотные образцы связаны с более мелким размером зерна и более высоким содержанием тетрагональной фазы.

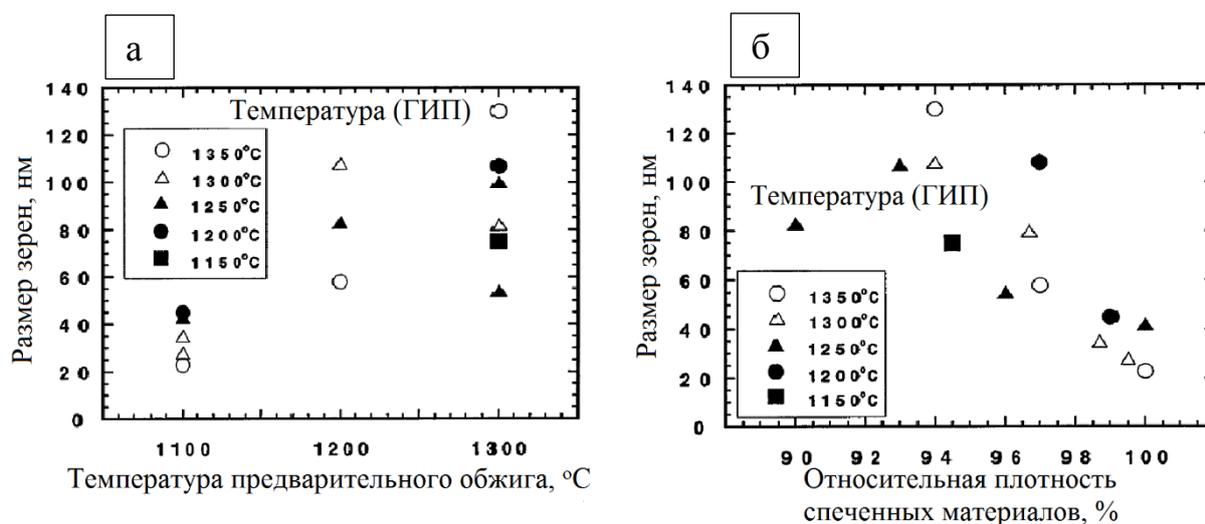


Рис. 19 Влияние температуры спекания на размер зерна (а), зависимость размера зерна от относительной плотности и температуры спекания (б).

Отмечалось, что применение ГП или ГИП (давление 100-200 МПа при температуре 1300-1500 °C) позволяет получать изделия высокой прочности 1000-1500 МПа при изгибе [105-107]

Однако ГП и ГИП требуют использования дорогостоящего оборудования, что приводит к существенному увеличению стоимости конечной продукции. Кроме того, на Российском рынке отсутствует отечественное оборудование,

позволяющее проводить высокотемпературное прессование образцов. Поэтому актуальным является поиск других решений получения низкотемпературных керамических материалов, характеризующихся мелкокристаллической структурой и высокими механическими свойствами.

В последнее время появились исследования, направленные на комплексное введение добавок – вместе с добавками-стабилизаторами вводят оксидные добавки, понижающие температуру спекания материала [108-113]. Действие таких добавок основано на внедрении в решетку катионов отличной валентности или катионов с большим или меньшим радиусом ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ) по сравнению с катионом  $\text{Zr}^{4+}$ . В результате введения таких добавок в решетке кристаллического материала появляются многочисленные дефекты, способствующие интенсификации спекания. Однако температура окончательного спекания до плотного состояния данных материалов остается достаточно высокой 1400-1500 °С, что не позволяет получить высокопрочные материалы вследствие роста кристаллов.

Известны, например, материалы, спекающиеся при 1100-1145 °С до относительной плотности 95-99,1% , и размером кристаллов 100-200 нм [114, 115]. Низкая температура спекания и достижение высокой относительной плотности является следствием использования нанодисперсных порошков с высокой площадью удельной поверхности 90-123 м<sup>2</sup>/г, а также применения высоких давлений при изостатическом прессовании.

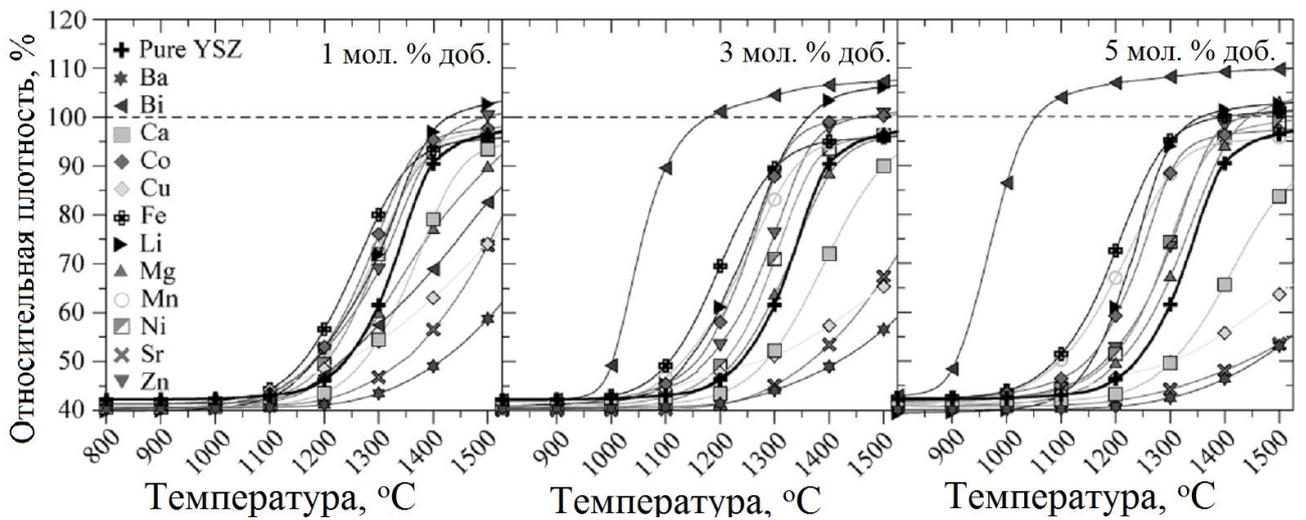


Рис. 20 Кривые дилатометрии с поправкой на тепловое расширение для порошков 8YSZ, легированных с 1, 3 и 5 мол. % спекающей добавки.

В работе [116] приводится сравнение изменения относительной плотности керамики на основе  $ZrO_2$ , содержащей 8 мол. %  $Y_2O_3$  (8YSZ) в зависимости от содержания добавок (рис. 20). Исследования показали, что наиболее эффективными добавками для спекания керамики на основе диоксида циркония (8YSZ) являются следующие в порядке возрастания: Mg, Ni, Zn, Mn, Co, Li, Fe, and Bi. Как видно из графиков, активная усадка начинается при 900-1200 °C, при этом плотноспеченные материалы получают только при 1450-1500 °C. Можно также выделить добавки, ингибирующие процесс спекания в порядке возрастания: Ca, Cu, Sr, Ba, чистый без добавок - 8YSZ. Введение катионов Ba и Sr приводит к образованию соединений  $BaZrO_3$  [117, 118] и  $SrZrO_3$  [119, 120], которые препятствуют спеканию материалов. Так, для материалов, содержащих Ba, для получения плотной структуры требуется не менее 10 часов при 1700 °C и 1500 °C, соответственно, для материалов, содержащих Sr. Действие Bi приводит к дестабилизации  $ZrO_2$ , это связано с тем, что между  $ZrO_2$  и  $Bi_2O_3$  образуется жидкофазная эвтектика, в результате происходит извлечение  $Y_2O_3$  из структуры кристаллов  $ZrO_2$ . При этом минимальное количество  $Y_2O_3$ , необходимое для стабилизации 8 мол. %.

Введение катиона Cu приводит также к дестабилизации  $ZrO_2$  при

небольших концентрациях 1-3 мол. %. Однако при концентрации 5 мол.% наоборот, образуется  $c\text{-ZrO}_2$  и  $\text{CuO}$ . Похожим образом влияет и  $\text{NiO}$ : при 5 мол.% образуется  $c\text{-ZrO}_2$  и  $\text{NiO}$ . Подробные исследования для керамических материалов, содержащих 2 и 3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , по влиянию  $\text{CuO}$  ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) в количестве 0,3 и 0,8 мол.%, были проведены в работах [121, 122], которые показали, что при достижении температуры около 1130 °С, происходит реакция на границах зерен между  $\text{CuO}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  с формированием эвтектики [123]. В результате после охлаждения, вследствие дестабилизации тетрагональной фазы, образуется  $m\text{-ZrO}_2$ . Влияние катиона  $\text{Co}$  в виде оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в количестве 0,5 – 4 мол.% представлено в работе [124]. Авторы показали, что наиболее эффективна добавка 1 мол.%, позволяющая снизить температуру спекания на 110 °С до 1330 °С, по сравнению с чистым материалом – температура спекания 1440 °С.

Действие добавки приводит к снижению проводимости материалов. Это косвенно свидетельствует об образовании вакансий по катиону при внедрении катиона  $\text{Co}$  в решетку  $\text{ZrO}_2$ . Таким образом, можно сделать заключение, что спекание идет по твердофазовому механизму, и образующиеся вакансии по катиону способствуют интенсификации спекания.

Спекание керамического материала на основе  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , содержащего  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , проводили в диапазоне температур 1400-1500 °С [125]. Введение оксида гадолиния приводит к снижению проводимости материала, что объяснялось авторами большой массой катионов гадолиния. При этом отмечалась интенсификация спекания материала, что может быть связано с образованием дефектов в результате растворения  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  в кристаллической решетке  $\text{ZrO}_2$ .

В работе [126] исследовалось влияние  $\text{MnO}_2$  в количестве от 0,1 до 1,0 мол. % на спекание  $\text{ZrO}_2$  (3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Высокая плотность ~96% была достигнута при температуре 1350 °С, при 1450 °С материалы полностью спеклись. Наибольшие механические свойства были достигнуты после спекания -  $K_{Ic}$  от 4,8  $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  при 1400 °С до 7,1  $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  при 1500 °С, микротвердость более 13 ГПа по сравнению с материалом без добавки 9,7 ГПа (1250 °С).

Введение  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, что

связывают с замещением  $Zr^{4+}$  на  $Fe^{3+}$  [127-129], т.к. ионный радиус  $Fe^{3+}$  (0,67 нм) намного меньше, чем ионный радиус  $Zr^{4+}$  (0,82 нм). В работе [130] было обнаружено, что объем элементарной ячейки немного увеличился для 0,5 мол.% легированного железом 3YSZ по сравнению с нелегированной 3YSZ. При более высоких концентрациях железа (1,0–2,0 мол.%) объем элементарной ячейки снова уменьшился. Авторы предположили, что до 0,5 мол.% иона  $Fe^{3+}$  могут растворяться в решетке диоксида циркония, в то время как при более высоких концентрациях железо замещает ион  $Zr^{4+}$ . Кроме того, ожидается влияние легирующей примеси на изменение подвижности границ зерен, что существенно влияет на рост зерен в процессе спекания. Подводя итог, занятое положение иона  $Fe^{3+}$  в решетке YSZ зависит от фазы YSZ и концентрации вакансий кислорода при комнатной температуре, что, как ожидается, будет критическим фактором для уплотнения и роста зерна во время спекания. Было показано [131], что введение способствует спеканию керамики до плотного состояния при 1400 °С в течение 2 часов на воздухе.

Интенсификация спекания происходит в результате дефектной структуры, что описывается протеканием следующих реакций:



Изучено влияние добавки  $Nb_2O_5$  на керамику  $ZrO_2$  стабилизированную  $Y_2O_3$ . Было отмечено, что оксид ниобия (V), приводит к дестабилизации керамики при повышении температуры спекания в интервале 1450-1650 °С. В то же время добавление  $Nb_2O_5$  способствует уменьшению размера кристаллов. Для керамики состава 89,25 мол.%  $ZrO_2$ , 5,75 мол.%  $Y_2O_3$ , 5 мол.%  $Nb_2O_5$  прочность на трехточечный изгиб соответствовала 525 МПа, а трещиностойкость 6,2 МПа\*м<sup>1/2</sup> после спекания 5 часов при температуре 1550 °С. Для повышения показателя трещиностойкости было решено понизить количество вводимого  $Nb_2O_5$  до 1,5 мол.%, что позволило повысить  $K_{Ic}$  до 13 МПа\*м<sup>1/2</sup> [132].

Таким образом, можно сделать заключение о том, что добавки Mg, Ni, Zn,

Mn, Co, Li, Fe, Bi, приводят к увеличению проводимости  $ZrO_2$  керамики вследствие образования вакансий по кислороду, что может способствовать стабилизации тетрагональной фазы и снижению температуры спекания. Важно также отметить, что для большинства добавок, механизм образования вакансий имеет различную интерпретацию. Вследствие чего необходимо проведение дополнительных более точных исследований.

Другим важным актуальным направлением является получение керамических материалов на основе  $ZrO_2$ , спекающихся на низкую температуру в результате жидкофазного спекания. Керамика из стабилизированного иттрием тетрагонального диоксида циркония (Y-TZP) была спечена путем жидкофазного спекания при низких температурах с использованием биостекла в качестве добавки для спекания. Керамика  $ZrO_2$  – биостекло была приготовлена путем смешивания  $ZrO_2$ , стабилизированного 3% мол.  $Y_2O_3$ , и различных количеств биостекла на основе системы  $CaO - P_2O_5 - MgO - SiO_2$  [133]. Смеси прессовали одноосным холодным прессованием и спекали на воздухе при 1200 и 1300 °С в течение 120 мин. Керамика, спеченная при 1300 °С и приготовленная добавлением 3% биостекла, показала наивысшую прочность 435 МПа, твердость 1170 HV и трещиностойкость 6,3 МПа\*м<sup>1/2</sup>. Эти результаты связаны с низким содержанием моноклинной фазы, высокой относительной плотностью и наличием остаточного теплового напряжения, возникающего между матрицей  $ZrO_2$  и границей зерен биостекла, способствующего активации механизмов упрочения.

Снижение температуры спекания до 1400 °С было достигнуто для муллит-циркониевого композита, в который добавляли добавку - оксид диспрозия до 4,5 мол. %. [134] Оксид диспрозия способствует уплотнению вследствие образования жидкой фазы при 1375 °С, в результате взаимодействия между компонентами. Также  $Dy_2O_3$  приводит к стабилизации тетрагонального диоксида циркония и повышению вязкости стеклофазы, что приводит к релаксации напряжений и снижает риск образования трещины. Минимальная температура спекания материала была около 1400 °С, наибольшая прочность 330 МПа при изгибе. Также материал характеризовался высокой прочностью при повышенных температурах –

до 300 МПа при 1250 °С, что было связано с наличием вязкой стеклофазы.

Снижение температуры спекания 3Y-TZP до 1300-1450 °С было достигнуто добавлением CAS-стекла ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) [135]. Результаты эксперимента показали, что при 1 масс. % добавки CAS и спекании при 1400 °С прочность на изгиб составляет  $950\pm 40$  МПа. Размер зерна керамики составлял около 0,2 мкм, что являлось основной причиной высокой прочности материала.

Низкая температура спекания 1425-1450 °С была достигнута на материалах системы  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  [136]. Снижение температуры спекания происходит в результате действия жидкой фазы, образующейся при взаимодействии между компонентами керамики.

## **1.7 Выводы по литературному обзору**

Повышение механических свойств керамики на основе диоксида циркония позволит расширить ее применение в различных областях машиностроения, а также в медицине, например, в качестве прочных конструкций для замещения костных дефектов и стоматологических имплантатов. Это возможно достичь за счет введения стабилизирующих добавок и использования нанопорошков, что позволит снизить температуру спекания керамики и получить материалы с более мелкокристаллической структурой с преобладанием тетрагональной модификации. Применение новых добавок, снижающих температуру спекания за счет образования низкотемпературных расплавов, должно способствовать уменьшению размера кристаллов в спеченной керамике. Из рассмотренных методов синтеза нанодисперсных порошков следует выделить химический метод соосаждения солей, который нашел наиболее широкое применение благодаря своей высокой производительности, простоте оборудования, а также возможности регулирования размера частиц в процессе получения. Однако среди очевидных преимуществ этого метода есть и недостаток – недостаточно

исследовано влияние процессов старения в процессе сушки и прокалики порошков на фазовый состав и дисперсность. Поэтому необходимо проведение исследования по изучению процессов старения с позиции влияния степени кристалличности порошков и дисперсности на процессы спекания. Целесообразно изучение особенностей кинетики спекания, для чего необходимо проведение дилатометрического исследования усадки материалов, определения энергии активации спекания в зависимости от предварительной подготовки и дисперсности порошков.

Постановка исследовательской работы в этой области представляется актуальной и обоснованной.

## **2. Материалы и методы исследования**

### **2.1 Материалы и технология керамики ZrO<sub>2</sub>**

#### **2.1.1 Синтез порошков**

Порошки диоксида циркония получали различными методами. В виде прекурсоров использовали неорганические соли оксихлорида циркония (1 метод), оксинитрата циркония (2 метод). Синтезы проводили в водной среде, в качестве осадителя использовали раствор аммиака. Осаждение проводили при различных значениях pH, который варьировали от 6 до 14. Для повышения дисперсности в раствор аммиака добавляли органический полимер (метод 1). Также проводили синтез в неводной среде (метод 3), где использовали в качестве осадителя карбонат аммония.

Полученный по разным технологиям осадок фильтровали на воронке Бюхнера с использованием вакуумной установки, снабженной пластинчато–роторным вакуумным насосом Siemens D-91056 Erlangen, промывали в этиловом спирте, повторно фильтровали и сушили при 40°C в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ. Высушенный порошок протирали через капроновое сито с размером ячейки 200 мкм.

#### **2.1.2 Механоактивация порошков**

Механохимическую активацию (МА) проводили в планетарной мельнице. В тефлоновые барабаны помещали керамические порошки и диоксидциркониевые помольные тела в массовом соотношении порошок/помольные тела как 1/5-10. МА

проводили в среде этанола при скорости вращения 215 об/мин 15-67 минут.

### **2.1.3 Термообработка порошков**

Термообработку порошка проводили в муфельной печи при температуре от 300 до 900 °С на воздухе с выдержкой в течение 60 минут с целью синтеза заданного фазового состава композиционного материала, а также удаления легко летучих компонентов – воды, этилового спирта, продуктов пиролиза органических соединений.

### **2.1.4 Введение спекающих добавок**

Добавки вводили через водные растворы, содержащие растворимые соли соответствующих металлов. Перемешивание проводили в стеклянных химических стаканах при постоянном перемешивании на электроплитке до полного испарения жидкой фазы. После этого порошки протирали через капроновое сито с размером ячейки 200-470 мкм.

### **2.1.5 Прессование**

Прессование порошка производили при помощи пресса ручного гидравлического марки ПРГ при давлении 100 МПа в стальной пресс-форме для получения образцов в виде параллелепипедов с размерами  $h \times b \times l = 4 \times 4 \times 30$  мм.

## 2.1.6 Спекание

Спрессованные образцы в виде параллелепипедов подвергали термической обработке в муфельной, силитовой или хромитлантановой электрической печи сопротивления со скоростью нагрева  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  до заданной температуры. Затем производили изотермическую выдержку. Охлаждение образцов проводили в выключенных печах до комнатной температуры. Линейную усадку определяли посредством измерения линейных размеров образцов до и после спекания.

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Рентгеновский фазовый анализ

Рентгенографические исследования проводили на японском дифрактометре «SHIMADZU-6000» и на отечественном дифрактометре «Дифрей 401». «SHIMADZU-6000» работает в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием  $\text{Cu K}_{\alpha}$  излучения (длина волны  $\lambda=1,54183\text{ \AA}$ , никелевый фильтр). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 30 кВ, ток трубки 25 мА. Использовались щели на первичном пучке – 2 мм, на отраженном – 0,25 мм, щели Соллера с расходимостью  $2.5^{\circ}$  на первичном и отраженном пучках. Съемку проводили в алюминиевых кюветах. Регистрация велась в непрерывном режиме на интервале углов  $2\theta=10\text{--}56^{\circ}$  с шагом по  $2\theta\ 0,02^{\circ}$  при экспозиции в точке 0,6 с. Дифрактометр «Дифрей 401» работает аналогично по рентгенооптической схеме (Брегга - Брентано, Дебая – Шеррера), благодаря неподвижному изогнуто-позиционному детектору, снимает сразу весь необходимый диапазон  $2\theta=43^{\circ}$  с использованием  $\text{Cr K}_{\alpha}$  излучения (длина волны  $\lambda=2,29092\text{ \AA}$ ), что значительно сокращает время съемки и составляет 1-3 мин/образец. Таким образом, после

синтеза было целесообразно проводить качественную проверку порошка. Ввиду лучшего разрешения съемки, «SHIMADZU-6000» использовался на окончательном этапе для получения дифрактограмм керамики с более высоким разрешением.

Для качественного фазового анализа использовали данные картотеки JSPDS.

### 2.2.2 Определение удельной поверхности порошка

Измерение удельной площади поверхности исходного порошка до спекания и после спекания керамики проводили методом низкотемпературной адсорбции азота Бруннауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ) на приборе Tristar Micromeritics. Система Автосорб выполняет предварительную обработку данных, полученных при измерении объема и давления, и представляет результаты в виде площади поверхности по БЭТ. Этот метод наиболее широко используется для определения площади поверхности твердых материалов и основан на уравнении БЭТ [137]:

$$1/W(P_0/P)-1 = 1/W_m C + (C-1)P/W_m C P_0 \quad (11)$$

где  $W$  – масса газа, адсорбированного при относительном давлении;

$P/P_0$  – относительное давление;

$W_m$  – масса адсорбата.

Параметр  $C$  является постоянной метода БЭТ и относится к энергии адсорбции первого слоя, следовательно, величина этого параметра указывает на величину взаимодействия адсорбента и адсорбата.

### 2.2.3 Дилатометрическое исследование

Дилатометрический анализ заключается в определении изменений длины образцов при нагреве и охлаждении или при изотермической выдержке.

Исследование проводили на дилатометре DIL 402C 7G (Netzsch, Германия) с термоэлементом из карбида кремния. Контроль и регистрация функции линейной усадки от температуры происходит при помощи ЭВМ. Образец представлял из себя цилиндр диаметром 7,8 мм и длиной 3,5 мм. Нагрев осуществлялся в диапазоне от комнатной температуры до температуры выдержки со скоростью 5-20°/мин, выдержка 30 мин. Испытуемый образец помещали в горизонтальный корундовый держатель, оснащенный корундовым толкателем с высокоточным преобразователем смещения (диапазон измерения 5000 мкм). Для более точной регистрации температуры термopара (платиновая тип В) находилась в непосредственной близости от образца. Нагревание проводили до температуры выдержки, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 20 °С/мин. Испытание проводили при разных скоростях нагрева 5, 10 и 20 °/мин. При этом, особое внимание было уделено получению образцов, плотность которых должна отличаться не более чем на 1%. Это достигалось за счет формования при одном давлении и одинаковой массе образцов с точностью до 0,001 г. Контроль осуществляли по массе отформованного образца и его высоте.

#### **2.2.4 Растровая электронная микроскопия**

Электронномикроскопические исследования материалов проводили при помощи растрового электронного микроскопа Tescan VEGA II. Исследования растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и увеличении до 75000×. (Характеристики прибора: источник электронов вольфрамовый катод с термоэлектронной эмиссией; разрешение в режиме высокого вакуума (SE) 3,0 нм при 30 кВ, в режиме переменного вакуума (BSE) 3,5 нм при 30 кВ; увеличение непрерывное от 4× до 300 000×; ускоряющее напряжение от 200 В до 30 кВ (с шагом 10В); ток пучка электронов от 1 пА до 2 мкА; детекторы вторичных

электронов (SE), отраженных электронов (BSE); энергодисперсионный INCA Energy.)

Для уменьшения электрического заряда, образующегося на образце при его сканировании пучком электронов с высокой энергией, на поверхность керамики наносили токопроводящее покрытие. Метод нанесения - магнетронное распыление; материал покрытия - золото; установка Q150R ES (QUORUM TECHNOLOGIES).

### **2.2.5 Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР)**

Эксперименты по просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили в Воронежском государственном техническом университете на просвечивающем электронном микроскопе TITAN 80-300. Образцы для ПЭМ готовили на приборе Helios DualBeam NanoLab 600i (FEI) с использованием фокусированного ионного пучка (FIB) Ga<sup>+</sup>. Срезы готовили по следующему алгоритму: 1) на выбранный участок посредством газоинжекционной системы (GIS) наносили защитный слой (~1,5x3x16 мкм<sup>3</sup>) из углерода и платины; 2) с обеих сторон от защитного слоя при помощи FIB на площади ~8x16 мкм<sup>2</sup> распыляли материал образца на глубину ~4 мкм; 3) созданную ламель с помощью FIB подрезали по периметру и извлекали ламель; 4) с помощью GIS прикрепляли ламель к медной электронно-микроскопической сетке (микроскопический держатель образца).

### **2.2.6 Определение прочности при изгибе керамики**

Образцы в виде спеченных параллелепипедов подвергали испытаниям на 3-

точечный изгиб на установке Instron 5581 с жесткой системой нагружения, при скорости деформирования 0,5 мм/мин, согласно стандартам, ASTM C1161 и DIN 51110.

Испытания проводили при комнатной температуре при расстоянии между внешними опорами нагружающего устройства 8 мм. Погрешность измерения нагрузки не превышала  $\pm 0,1$  %. Прочность рассчитывали по формуле:

$$\sigma = 3/2 PL/bh^2, \quad (12)$$

где  $\sigma_{\text{изг}}$  – прочность при изгибе, МПа;

P – разрушающая нагрузка, Н;

L – расстояние между опорами, мм;

b – ширина образца, мм;

h – высота образца, мм.

### 2.2.7 Испытания *in vitro*

Эксперименты *in vitro* выполнены в ФГУ «Московский научно-исследовательский онкологический институт им П.А. Герцена». Эксперименты *in vitro* по оценке острой цитотоксичности материалов и динамики нарастания на них клеток выполнены при помощи культивирования клеток остеосаркомы человека MG-63 в вытяжках из образцов материалов, полученных из коллекции типовых клеточных культур Медико-генетического научного центра РАМН, г. Москва.

Для биологических испытаний образцы готовили в виде гранул размером 300-800 мкм. На первом этапе проводили исследования на острую цитотоксичность на вытяжке из водного раствора, содержащего соответствующий керамический порошок. На втором этапе проводили исследование цитосовместимости на клетках остеосаркомы человека MG-63, которую оценивали по изменению оптической плотности раствора, содержащего живые клетки человека MG-63.

Культивирование MG-63 на опытных образцах материалов производили в течение 1, 4 и 6 суток.

Для определения цитотоксичности материалов рассчитывали пул жизнеспособных клеток через 24 часа инкубации с ними по формуле:

$$\text{ПЖК} = \text{ОП}_{\text{опыт}} / \text{ОП}_{\text{контр}} * 100\% \quad (13)$$

где ПЖК – пул жизнеспособных клеток;

ОП – оптическая плотность раствора формазана.

## **2.3 Обработка экспериментальных данных**

### **2.3.1 Определение энергии активации спекания**

Расчет энергии активации спекания проводили на основании данных дилатометрических испытаний по методике, описанной в работе [138, 139]. На основании полученных данных дилатометрии строили кривые зависимости усадки  $\Delta L/L_0$  от температуры (Т), где  $\Delta L/L_0$  – относительная линейная усадка,  $L_0$  – начальная длина образца, Т – измеренная температура,  $T_0$  – начальная температура. Затем строили кривые зависимости скорости усадки  $d(\Delta L/L_0)/dt$  от температуры (Т, °С). По виду кривых выбирали прямые участки – от начала интенсивной усадки до достижения на выбранном участке максимальной скорости. Выбранный участок делили на равные десять отрезков, соответственно для разных скоростей нагрева. Точки соответствовали №1-10%, №2-20%, №3- 30%, №4- 40%, и т.д. до №10-100%. На этих прямых в качестве анализированных точек были выбраны 10, 20, 30 и 40%. При этом учитывалось, что общая усадка в интервале от начала интенсивной усадки до точки «40%» не превышает 4% от общей усадки  $\Delta L/L_0$  на всем диапазоне спекания образца. На основании выбранных точек были определены линии тренда в следующих осях координат:

$\ln[TC(d\rho/dT)]-1/T$ , где  $T$  – текущая температура, К,  $C$  – скорость нагрева °С/мин,  $d\rho/dT$ - изменение плотности от изменения температуры. Расчет изменения плотности производят по формуле:

$$\rho_s = \left[ \frac{1}{1 + \frac{\Delta L}{L_0} - \alpha(T - T_0)} \right]^3 \rho_g \quad (14)$$

$\rho_g$  – плотность исходного сырца,  $\alpha$  – термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР). ТКЛР образцов определяли на этапах охлаждения дилатометрического анализа [138]. Среднее значение  $\alpha$  определяли по кривым охлаждения образцов (т.е. после их спекания при нагревании с различными скоростями).

Энергию активации ( $Q$ ) определяли по тангенсу углов ( $\alpha$ ) наклона кривых:

$$Q_i = R \cdot \text{tg} \alpha \quad (15)$$

Кажущуюся энергию активации определяли по тангенсу углов наклона для выбранных точек 10, 20, 30 и 40 % в системе координат  $\ln[T(d(\Delta L/L_0)/dT)] - 1/T$ , где  $d(\Delta L/L_0)/dT$  – производная изменения усадки материала от изменения температуры, т.е. производная от скорости усадки образца [139].

$$nQ_k = R \cdot \text{tg} \alpha \quad (16)$$

где  $n$  - порядок реакции спекания, определяющий процесс диффузии при спекании.

Из сравнения уравнения 11 и 12 определяли  $n$ :

$$n = Q_i / Q_k$$

### 2.3.2 Расчет открытой пористости керамики

Расчет открытой пористости проводили методом гидростатического взвешивания по формуле:

$$\Pi = [(m_0 - m_1) / (m_2 - m_1)] \times 100\%, \quad (17)$$

где  $\Pi$  – относительная открытая пористость образца, %;

$m_0$  – масса сухого образца, г;

$m_1$  – масса образца, насыщенного жидкостью, г;

$m_2$  – масса образца, насыщенного жидкостью и взвешенного в жидкости, г.

### 3. Результаты исследований и их обсуждение

Исследования по спекающим добавкам проводились в два этапа:

- Получение материалов на основе  $ZrO_2$ , спекающихся до плотного состояния, содержащих добавку силиката натрия;
- Получение материалов на основе  $ZrO_2$ , спекающихся до плотного состояния, содержащих добавки ниобатов щелочных металлов (Li, Na, K).

На первом этапе исследований использовали порошок из чистого диоксида циркония, стабилизированного различным количеством добавки оксида иттрия, в смеси с добавкой силиката натрия. В ходе работы была разработана технология синтеза наноразмерных порошков, исследовано влияние термического старения на площадь удельной поверхности чистого порошка, разработаны и синтезированы добавки.

На втором этапе исследований использовались синтезированные порошки диоксида циркония, стабилизированного  $Y_2O_3$  (получен по технологии первого этапа работы). Были синтезированы добавки на основе ниобатов щелочных металлов (Li, Na, K). Как видно из диаграмм состояния, данные добавки имеют низкую температуру плавления, что интенсифицирует процесс спекания. Также было исследовано влияние чистого оксида ниобия на спекание стабилизированной керамики  $ZrO_2$ . Исследовано влияние дополнительного введения оксидов железа и никеля, способствующих дефектообразованию. На основании дилатометрических исследований была рассчитана энергия активации процесса спекания.

Для всех спеченных образцов определена линейная усадка, открытая пористость, проведены механические испытания на прочность при изгибе и трещиностойкость, рентгенофазовый анализ, а также изучена микроструктура полученных керамических образцов и влияние механохимической активации. Таким образом, в ходе выполнения поставленной задачи были разработаны основы технологии создания керамических материалов на основе  $ZrO_2$  с добавлением комплексных добавок, позволяющих снизить температуру спекания образцов,

обладающих нулевой открытой пористостью, до 1150 °С.

### **3.1 Получение и исследование нанокристаллической керамики на основе диоксида циркония**

#### **3.1.1 Технологическая схема получения керамики**

Для получения керамики из  $ZrO_2$  использовались соли  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  либо  $ZrO(NO_3)_2$  и  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ , а также  $NH_4OH$  (водный раствор) в качестве осадителя, либо карбонат аммония, в случае ведения синтеза в неорганической среде. Задача заключалась в выполнении строгой последовательности технологических операций:

Операция 1. Приготовление навесок прекурсоров керамики:  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $YCl_3 \cdot 6H_2O$ , полиакриламида,  $NH_4OH$  (водный раствор). Взвешивание на технических весах с точностью до 0,01 г.

Операция 2. (смешение) Растворение солей  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  в воде до получения прозрачного раствора. Затем полученные растворы смешивали и добавляли в водный раствор осадителя ( $NH_4OH$ ), содержащий органический наполнитель. Перемешивание компонентов осуществляли в пластиковом стакане вручную до получения густой светлой смеси с  $pH = 7-8$ .

Операция 3. (сушка) Полученная смесь помещалась в сушильный шкаф марки ШС-80-1 при температуре 60 °С и оставалась там до полного высыхания, которое контролировали по внешнему виду и изменению потери массы при сушке.

Операция 4. (термообработка) Высушенный порошок подвергался термообработке при температуре 600 °С. Затем порошок протирали через капроновое сито с размером ячейки 470 мкм.

Операция 5. (механоактивация) Полученный порошок подвергали помолу в

планетарной мельнице МП/4-1 в барабанах из фторопласта со скоростью 215 об/мин 67 мин.

Операция 6. (повторная термообработка) После помола остается примесь тефлона, от которой необходимо избавиться путем термообработки  $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Операция 7. (формование) Прокаленный порошок формовали на ручном гидравлическом прессе марки ПРГ – 257 в форме параллелепипедов, размером 4x4x30 мм, при давлении 100 МПа.

Операция 8. (спекание) Полученные образцы спекали в камерной печи сопротивления марки СНОЛ–12/16–И2 (хромит–лантановые нагреватели) в атмосфере воздуха до температуры выдержки, нагрев со скоростью  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , затем изотермическая выдержка 2 часа. Охлаждение образцов проводили в выключенной печи до комнатной температуры.

Операция 9. После спекания проводили различные исследования (микроструктуры, удельной площади поверхности, линейной усадки, открытой пористости, рентгенофазового анализа), а также механические испытания (определение прочности при изгибе).

Данная схема использовалась для приготовления образцов из порошка  $\text{ZrO}_2$  с различным количеством стабилизирующей добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

### **3.1.2 Синтез нанопорошков на основе $\text{ZrO}_2$**

ТЭМ-изображения порошков  $\text{ZrO}_2$ , полученных как из оксихлорида, так и из оксинитрата циркония, представлены на рис. 21. Порошки, полученные из хлоридов, состояли из более крупных, но рыхлых агрегатов. После помола рыхлые агрегаты были частично разбиты, при этом они стали более плотными. Исследования спекания полученных материалов показали, что измельченные порошки, полученные из хлоридов, более активные – спекались при меньших температурах (образцы характеризовались большей плотностью). Поэтому в

дальнейшем в работе использовали более активные к спеканию порошки, синтезированные из оксихлорида циркония.

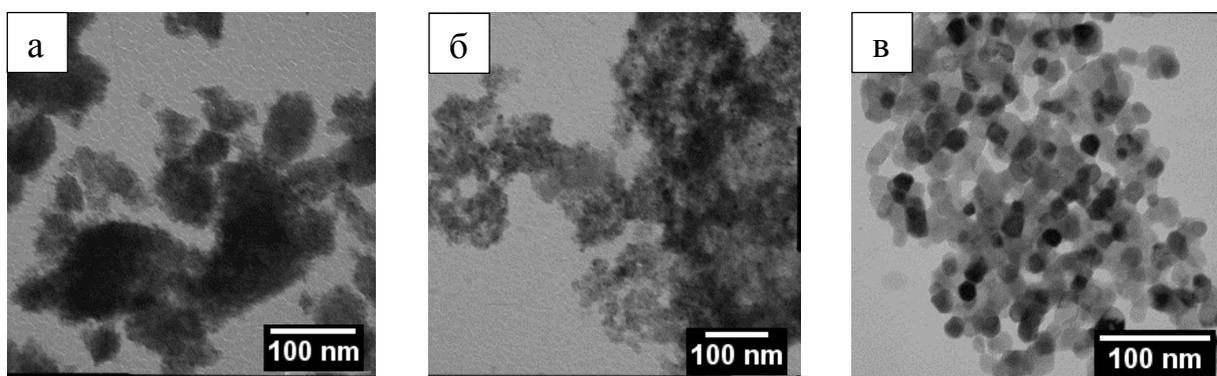


Рис. 21. ТЭМ-изображения порошков  $ZrO_2$ , полученных: (а) из нитратов циркония, (б) хлоридов циркония без помола и (в) хлоридов циркония с ПАМ и МА. Увеличение 80000х.

### **3.1.3 Исследование влияния содержания количества стабилизирующей добавки $Y_2O_3$ на процесс спекания и площадь удельной поверхности**

В ходе данной работы проводилось исследование процесса спекания керамики  $ZrO_2$ , стабилизированной различным количеством  $Y_2O_3$  (1-3 мол.%) (рис. 22).

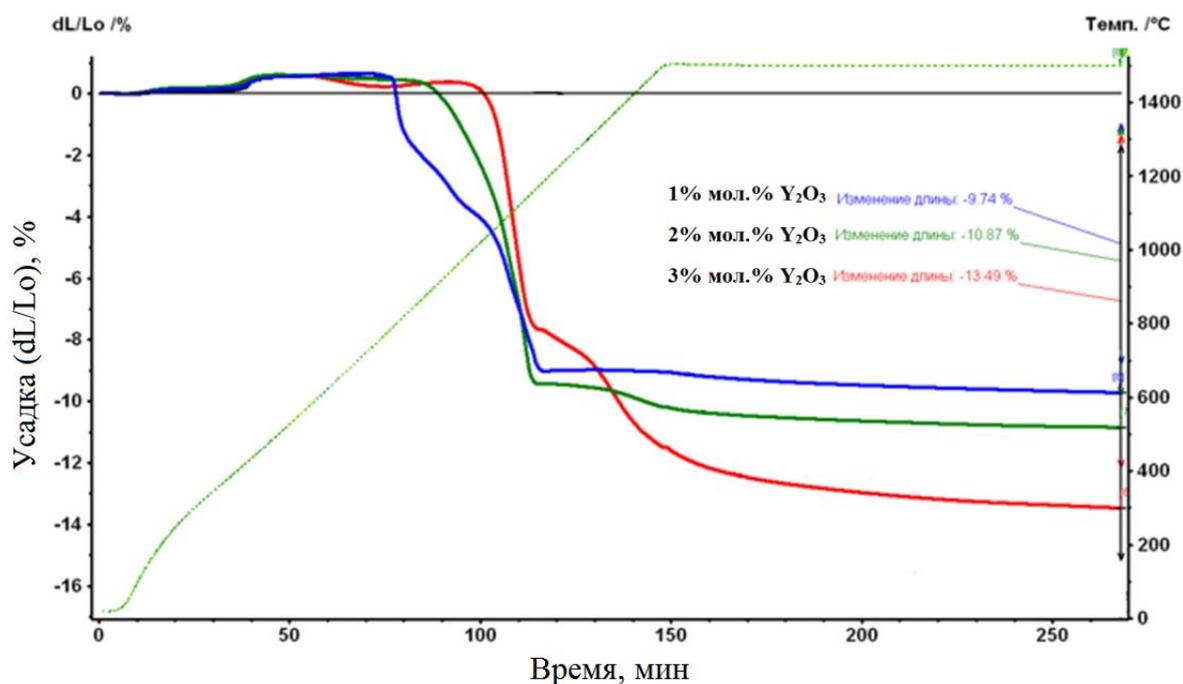


Рис. 22 Кривые усадки керамики, содержащей разное количество стабилизирующей добавки, спеченные при 1450 °С.

Реакция дефектообразования происходит с появлением вакансий по кислороду, что интенсифицирует процесс спекания:



Площадь удельной поверхности порошков, содержащих различное количество стабилизирующей добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, варьировалась от 36,4 до 52,2 м<sup>2</sup>/г (рис. 23).

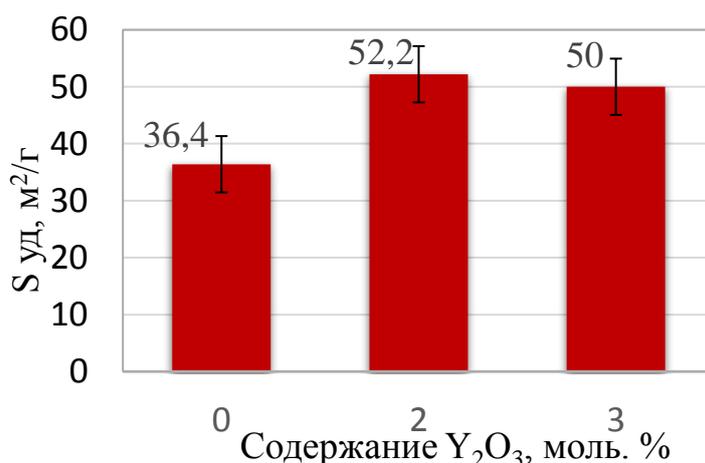


Рис. 23 Площадь удельной поверхности порошков ZrO<sub>2</sub>, в зависимости от содержания Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.1.4 Влияние термического старения на фазовый состав и дисперсность образцов

В работе проводились исследования по термическому старению порошков при 330 °С и 400 °С в течение от 1 до 100 часов. При старении при 330 °С в первые часы, по данным РФА, имеется остаточное присутствие продуктов реакции в порошках – хлорида аммония. Это подтверждается (рис. 24) наличием характерных для  $\text{NH}_4\text{Cl}$  основных пиков в области  $2\Theta - 23^\circ$  и  $33^\circ$ . Количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$  резко снижается к 5 часам выдержки и затем при увеличении времени старения полностью исчезает, что связано с низкой температурой разложения данной соли – около 180 °С. Как и следовало ожидать, в процессе термического старения происходит постепенная кристаллизация аморфного осадка, что выражается в образовании и увеличении интенсивности гало в области  $2\Theta - 30^\circ$ , что соответствует образованию  $t\text{-ZrO}_2$ . Старение при 400 °С проходило более интенсивно (рис. 25). К 100 суткам сформировался более закристаллизованный порошок  $\text{ZrO}_2$ , что выражается в формировании более интенсивного пика в области угла  $30^\circ (2\Theta)$  вместо гало, наблюдаемого для порошка, термообработанного при 330 °С.

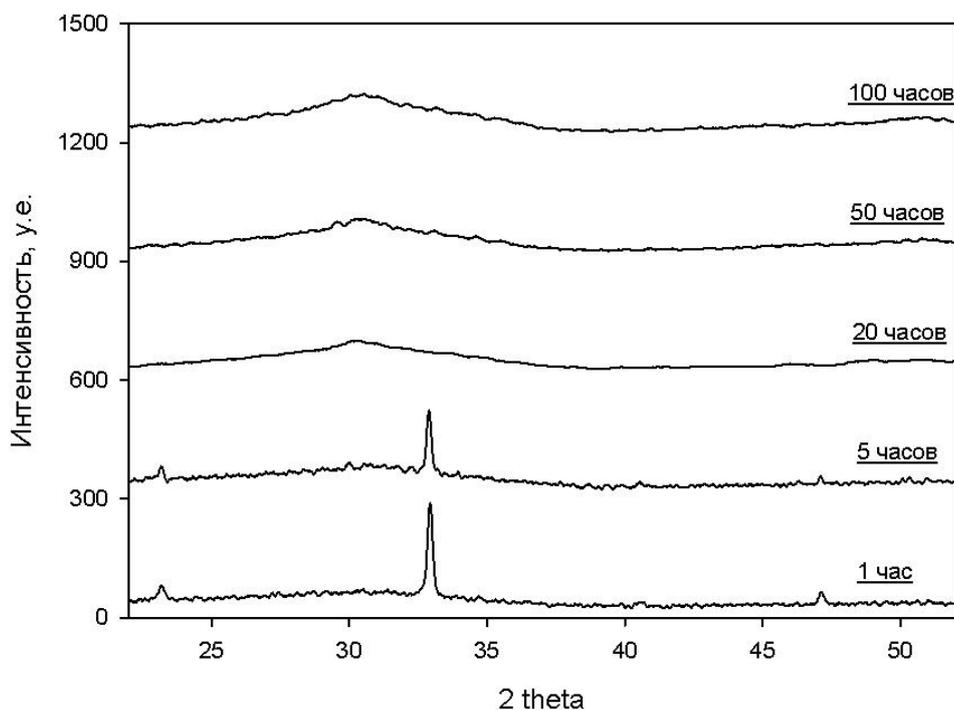


Рис. 24. Дифрактограмма порошков, термически состаренных при 330 °С

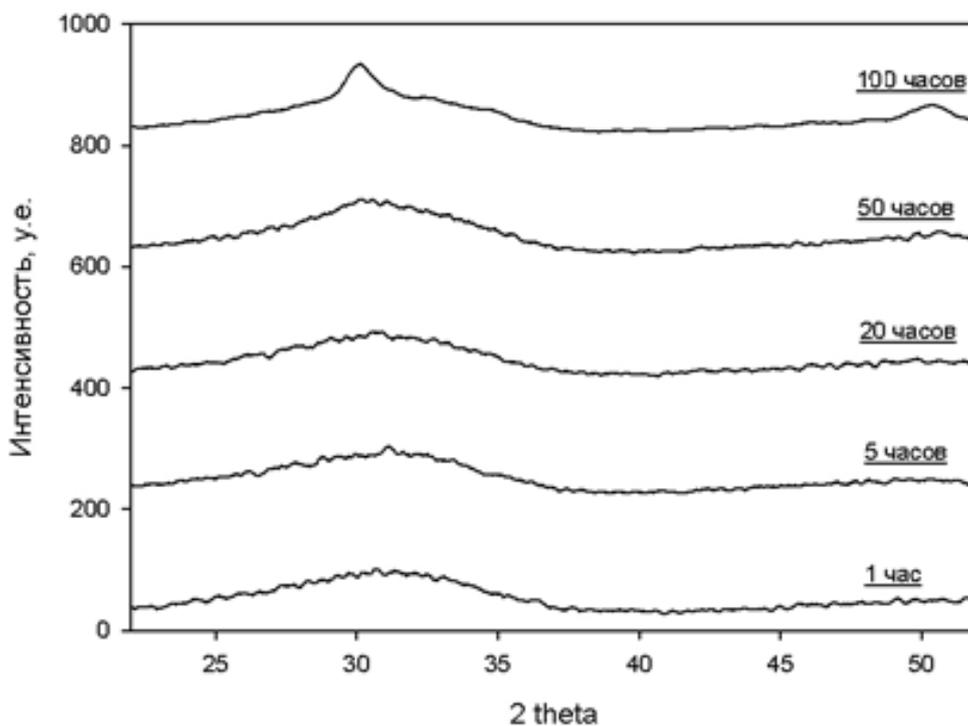


Рис. 25 Дифрактограмма порошков, термически состаренных при 400 °С

Кроме того, в области 52° (2θ) при 400 °С происходит формирование гало, характерного для тетрагональной модификации. Важно также отметить отсутствие  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в материале уже в первые часы термообработки, что объясняется более

высокой температурой. В результате старения дисперсность порошков увеличивается от 41 до 161 м<sup>2</sup>/г (рис. 26).

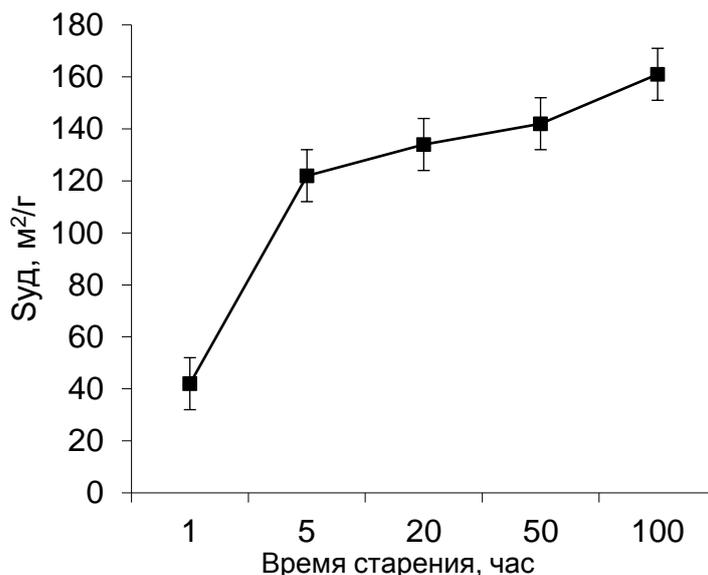


Рис. 26 Влияние времени старения при 400 °С на удельную поверхность.

Это явление можно объяснить кристаллизацией аморфных частиц с образованием из них более мелких нанодисперсных кристаллов, что подтверждается результатами РФА (рис. 25). Расчеты размера кристаллов производили по формуле [140]:

$$d=6/(p \cdot S_{уд}), \quad (19)$$

где  $d$  – размер кристаллов, нм;

$p$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;

$S_{уд}$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г.,

которые показали, что размер уменьшался с 25 для 1-х суток до 6 нм для 100-ых суток.

Таким образом, в результате термического старения были получены нанодисперсные порошки с высокой удельной поверхностью – 160 м<sup>2</sup>/г и размером частиц около 6 нм.

### 3.1.5 Исследование влияния механоактивации на процесс спекания, площадь удельной поверхности и фазовый состав образцов на основе диоксида циркония

Механоактивацию (МА) порошков проводили после термического старения в планетарной мельнице в среде этанола шарами из диоксида циркония в течение 67 минут со скоростью 215 об/мин. После помола порошки фильтровали на воронке Бюхнера, сушили и прессовали на гидростатическом прессе в стальной пресс-форме при давлении 100 МПа.

Исследования РФА, дифрактограммы которого представлены на рис. 27, показали, что после проведения МА порошки становились более закристаллизованными.

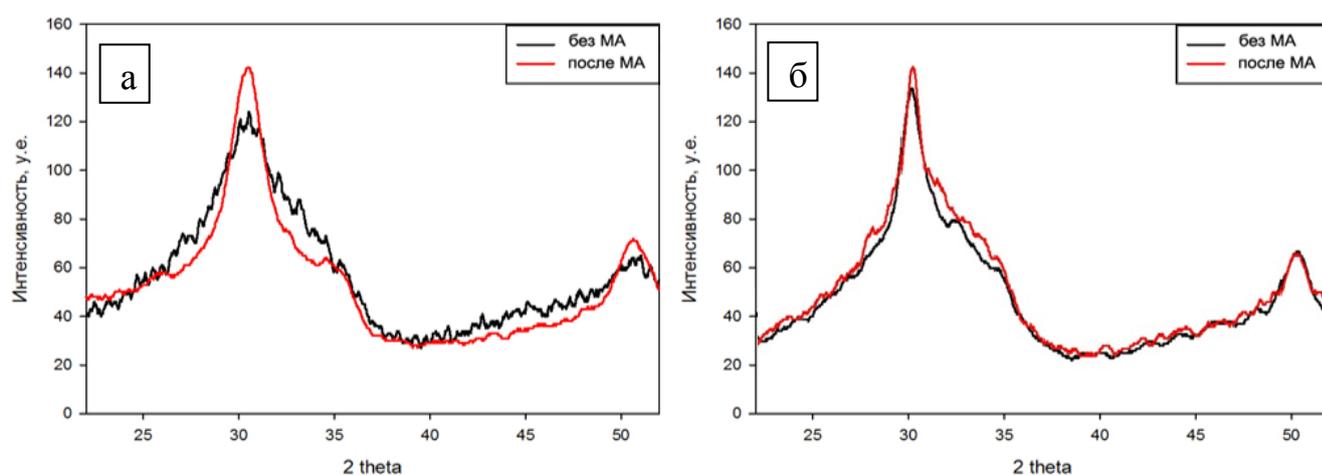


Рис. 27 Влияние МА на фазовый состав порошков после термического старения: а) при 330 °С и б) при 400 °С в течение 100 часов.

Это выразилось в уменьшении ширины основного пика в области угла  $2\theta$  – 30°, а также в увеличении его интенсивности, что особенно выражено для порошков после старения при 330 °С (рис. 27а). Изменения на рентгенограммах для порошков после старения на 400 °С менее заметны (рис. 27б). Наблюдается незначительное увеличение основного пика  $t\text{-ZrO}_2$  и формирование плеча в

области углов  $2\Theta - 32 - 33^\circ$ .

С целью исследования влияния МА на спекание образцов проводили dilatометрические исследования. Как показали dilatометрические испытания, образцы после МА имеют большую скорость усадки. Так, порошки после МА имеют интенсивную усадку в интервале  $900 - 1300^\circ\text{C}$ , а порошки без МА имеют интенсивную усадку в большем интервале  $800 - 1500^\circ\text{C}$ . Это подтверждает большую активность к спеканию порошков, прошедших операцию МА (рис. 28).

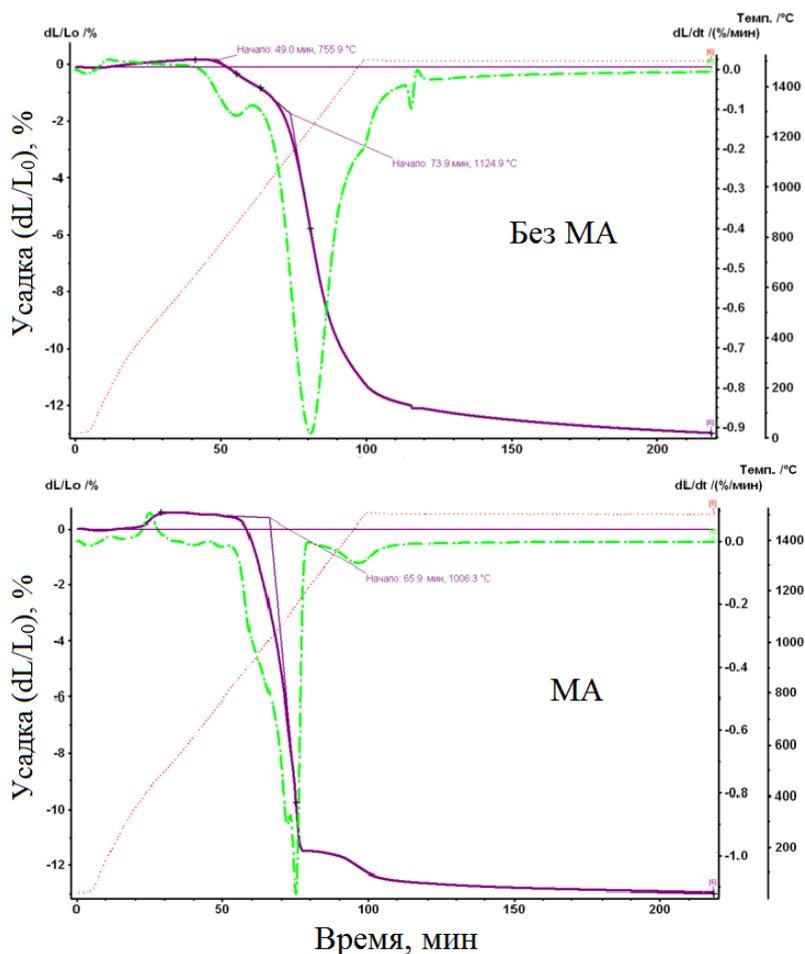


Рис. 28 Влияние механоактивации на процесс усадки при  $1450^\circ\text{C}$ .

### 3.1.6 Расчет энергии активации спекания

Спекание материалов проводили на основании результатов dilatометрических исследований и представлений о механизме спекания

материалов, в том числе за счет оценки активности их к спеканию. Одним из важных показателей активности к спеканию порошков является энергия активации спекания керамических материалов. Для расчета энергии активации использовали несколько наиболее интересных материалов – первый керамический порошок, полученный в процессе химического осаждения с использованием карбоната аммония - СК-2, характеризующийся низкой температурой спекания – 1330 °С, и второй материал, полученный также химическим методом с использованием дополнительной технологической операции – МА.

Расчет энергии активации рассчитывали по данным дилатометрических исследований образцов, прошедших усадку при 5, 10 и 20 °С/мин (рис. 29) до 1350 °С.

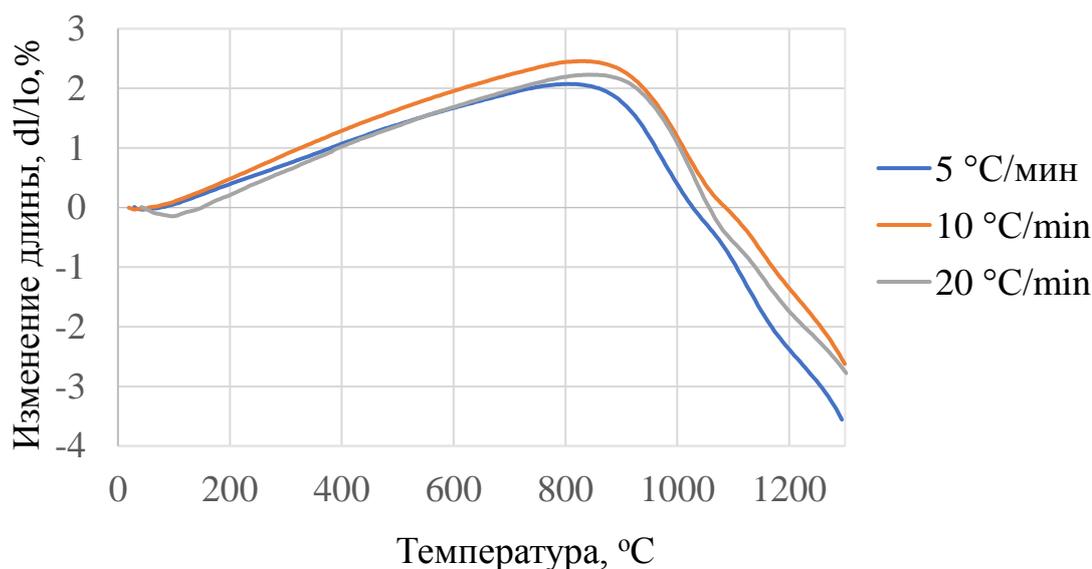


Рис. 29 Зависимость изменения длины от температуры при разных скоростях нагрева.

На основании экспериментальных данных были построены кривые в системе координат изменения скорости усадки от температуры (рис. 30)

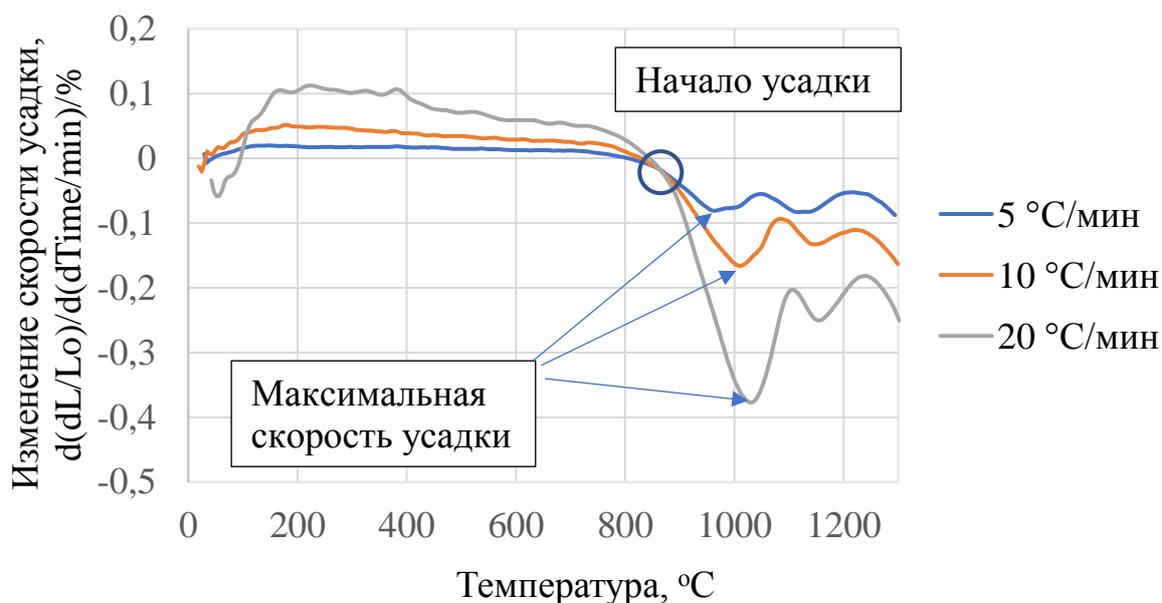


Рис. 30 Изменение скорости усадки при разных скоростях нагрева.

В соответствии с работами [141, 142] были выбраны экспериментальные точки на графике от начала интенсивной усадки (отмечено окружностью) до наибольшей скорости усадки. Отмечалось также [143], что получить достоверные данные возможно только на ранних этапах спекания – не более 4% от начала активного спекания (в нашем случае точка пересечения, отмеченная окружностью на графике). Отрезки были разделены на равные 10 частей. Первые четыре участка, ближайšie к месту пересечения кривых, соответственно 10, 20, 30, и 40 % длины исследуемого отрезка были отмечены точками 1, 2, 3, 4 (рис. 31). На основании этих точек были построены следующие кривые.

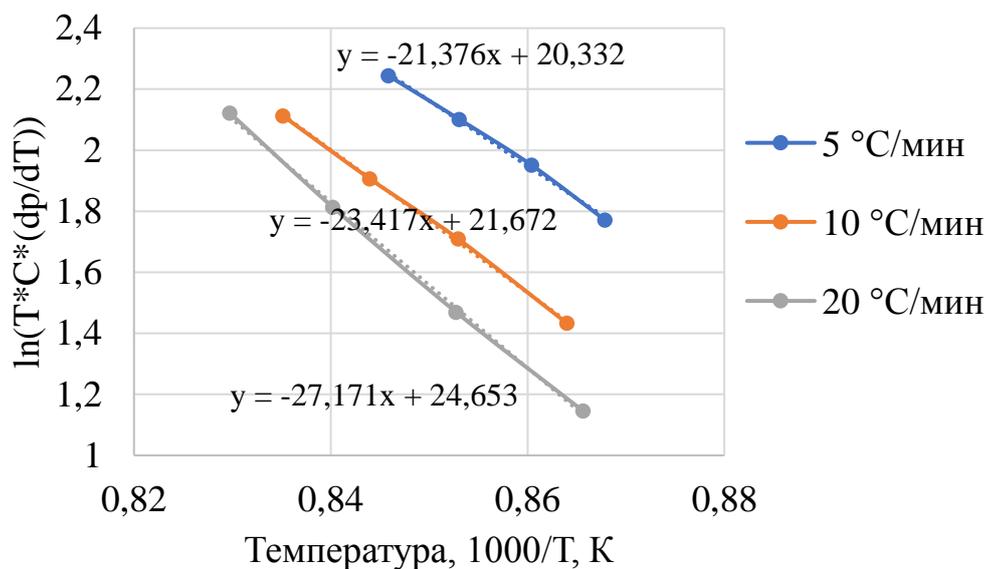


Рис. 31 Исследуемые отрезки участка интенсивного спекания при разных скоростях нагрева.

По выбранным точкам построены графики в следующих системах координат: первый в зависимости от уплотнения -  $\ln(T \cdot C^* \cdot (dp/dT)) - 1000/T, K$ , позволяющий рассчитать истинную энергию активации  $Q_{и} = R \cdot \text{tg}$  (рис. 31); второй: в зависимости от скорости усадки -  $\ln(T(dL/L_0)/dT) - 1000/T, K$ , позволяющий рассчитать кажущуюся энергию активации  $Q_{к} = R \cdot \text{tg}$  (рис. 32).

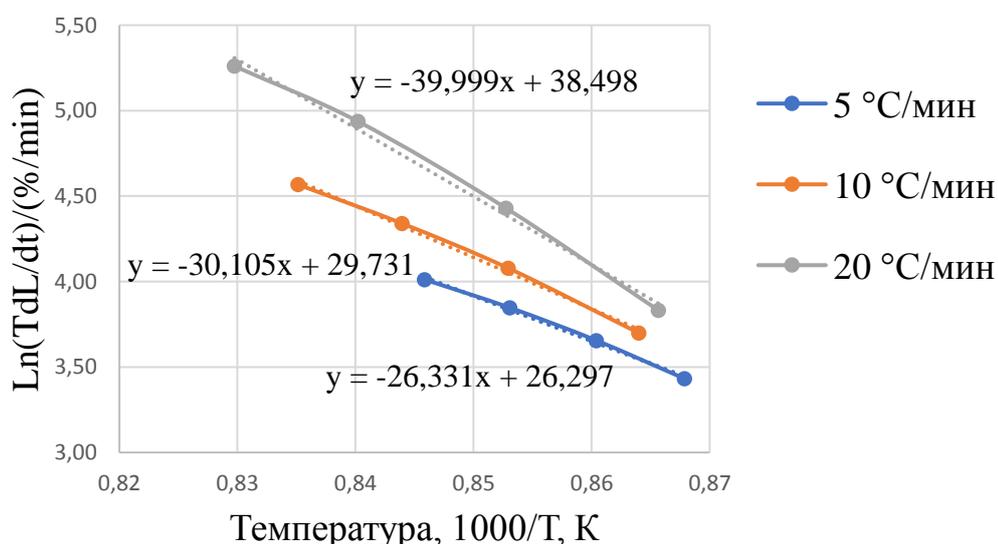


Рис. 32 Диаграмма линий тренда для расчета тангенса угла наклона.

Результаты расчета показали:

- для  $Q_{и}$  для разных скоростей усадки составляла 177, 194 и 226 кДж/мол – среднее значение 200 кДж/мол;
- для  $Q_{к}$  для разных скоростей усадки составляла 219, 250, 332 кДж/мол – среднее значение 267 кДж/мол.

Таким образом, степенной показатель уравнения спекания  $n = 200/267 = 0,74$ . Известно, что при  $n=1$  спекание проходит по механизму вязкого течения, а при  $n=0,4-0,5$  спекание определяется объемной диффузией. Значение, полученное из расчетов, соответствует прохождению спекания совместно по вязкому течению и механизму объемной диффузии.

### 3.1.7 Микроструктура спеченной керамики

На основании предыдущих исследований была получена и спечена партия образцов. В результате использования нанодисперсных активных с спеканию порошков получен плотный материал  $ZrO_2$ , содержащий 3 мол.%  $Y_2O_3$  с размером кристаллов 100-200 нм (рис. 33) и основной фазой  $t-ZrO_2$  (рис. 34) при температуре спекания 1420 °С.

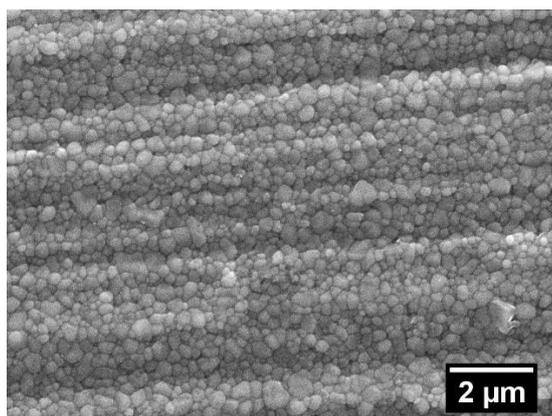


Рис. 33 Микроструктура спеченной керамики  $ZrO_2$  с 3 мол.%  $Y_2O_3$ .

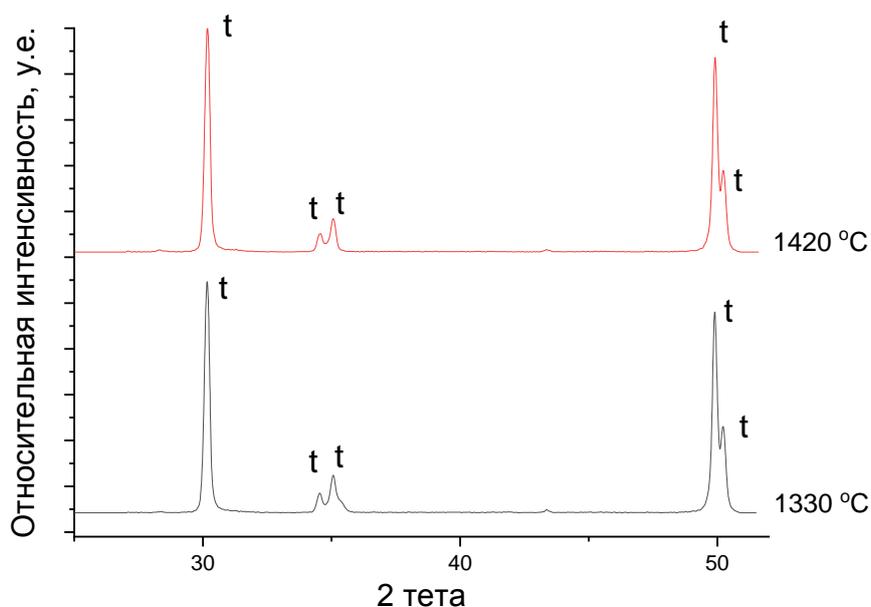


Рис. 34 Дифрактограмма спеченной керамики на 1420 °С и 1330 °С.

Данный материал характеризовался высокой прочностью при изгибе до 800 МПа и отсутствием открытой пористости.

### 3.2 Получение и исследование низкотемпературной керамики на основе диоксида циркония (спекание с участием жидкой фазы)

#### 3.2.1 Получение низкотемпературных материалов за счет введения добавок, образующих расплавы

Проводились исследования по получению низкотемпературной керамики диоксида циркония. По результатам дилатометрических исследований проводили отработку режимов спекания. В качестве добавки использовали состав на основе силиката натрия с температурой плавления около 1170 °С, по диаграмме состояния (рис. 35). Добавку вводили в прокаленный порошок в количестве 5 масс.%.

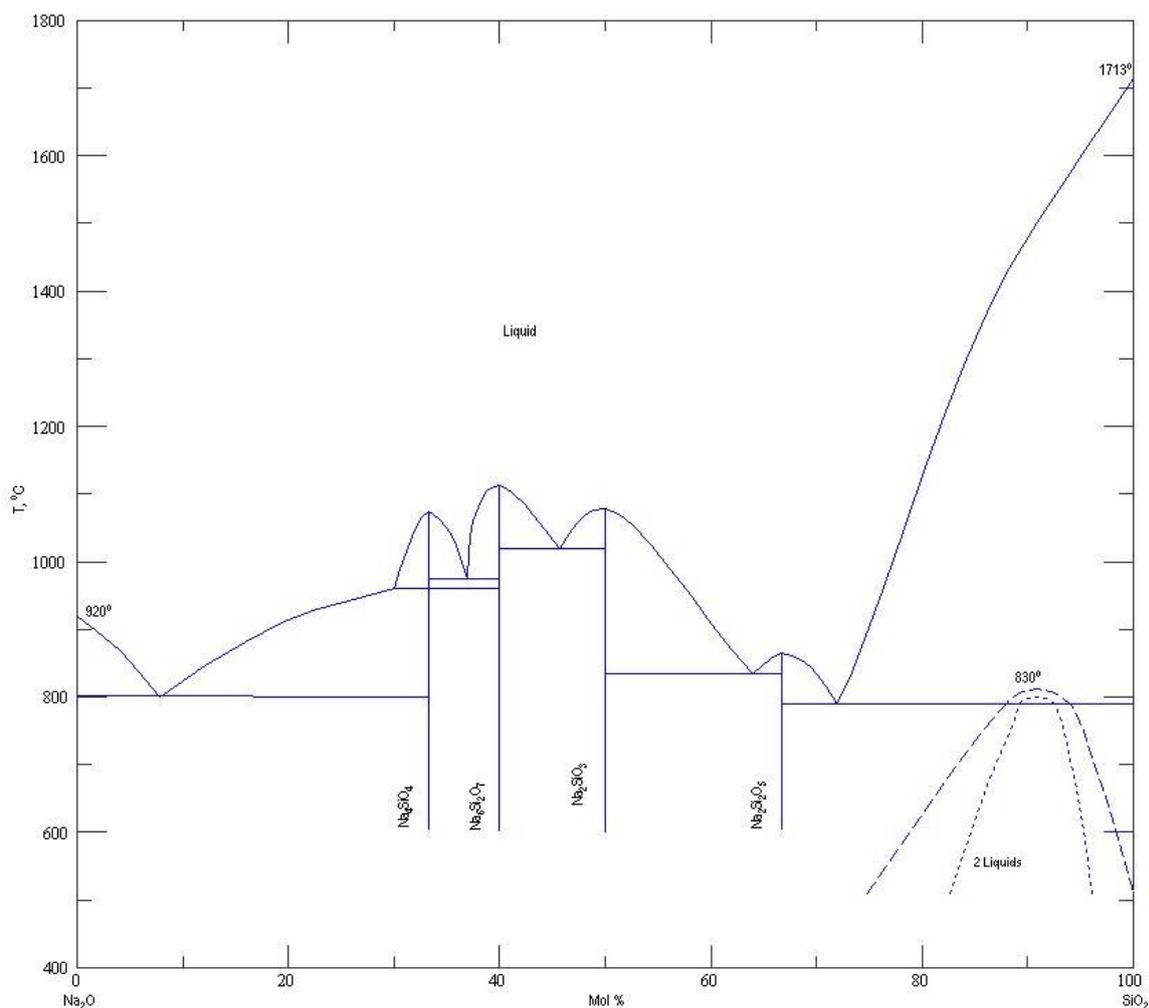


Рис. 35 Диаграмма состояния Na<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub> [144].

После введения добавки порошки сушили и формовали в виде параллелепипедов. Полученные образцы спекали в силитовой печи на воздухе при температурах 1150 °С, 1250 °С, 1330 °С. В результате спекания были получены плотные образцы с открытой пористостью менее одного процента. Образцы характеризовались мелкокристаллической структурой (рис. 36).

При спекании на температуру 1150 °С материалы получились наиболее мелкокристаллическими с размерами кристаллов около 100 нм. При повышении температуры наблюдается интенсивный рост кристаллов до 200 – 250 и 300 – 400 нм при 1250 °С и 1400 °С, соответственно. Несмотря на нанодисперсную структуру, полученные образцы имели невысокую прочность – 260 МПа при 1150 °С и 230 МПа при 1400 °С (рис. 37).

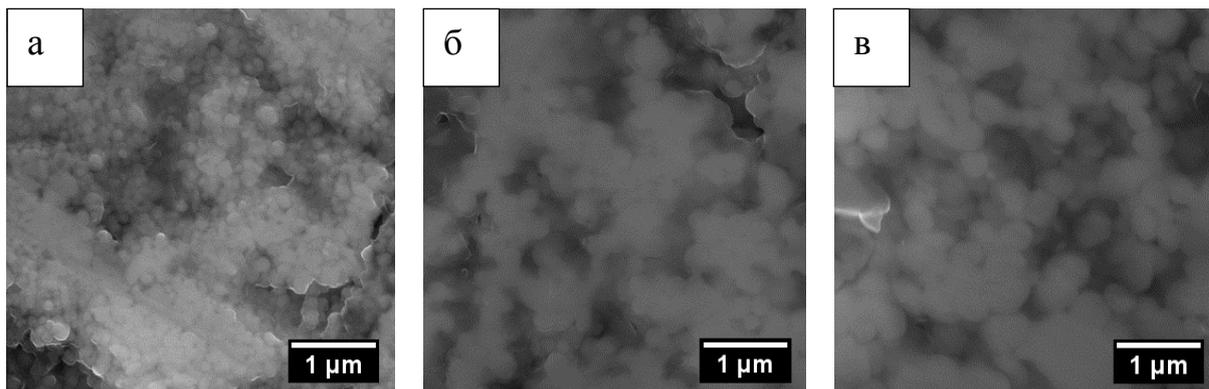


Рис. 36 Микроструктура спеченных образцов после: а) 1150 °С, б) 1250 °С, в) 1350 °С.

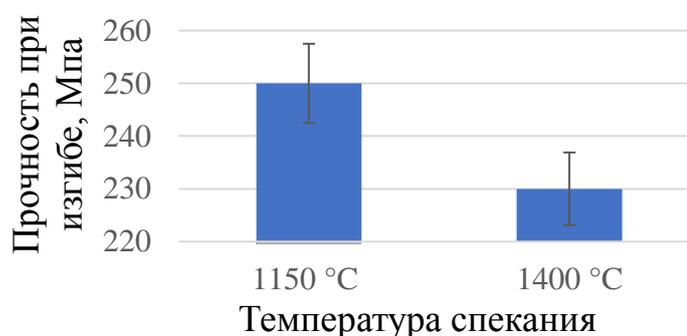


Рис. 37 Влияние температуры на прочность спеченной керамики.

Низкие механические показатели можно объяснить наличием низкопрочной моноклинной модификации, количество которой увеличивается по мере роста температуры. Так, при 1150 °С  $m\text{-ZrO}_2$  количество составляет около 50 массовых долей, %, а при 1400 °С увеличивается до 70 массовых долей, % (рис. 38).

С целью стабилизации (уменьшения количества  $m\text{-ZrO}_2$ ), количество  $\text{Y}_2\text{O}_3$  было увеличено до 3-х мольных долей, %. В результате данные материалы содержали большее количество тетрагональной фазы (рис. 39). Прочность материала возросла до 610 МПа при изгибе, а трещиностойкость ( $K_{1c}$ ) достигла значений  $8,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

Материал характеризуется однородной беспористой микроструктурой со средним размером кристаллов 100-200 нм (рис. 40).

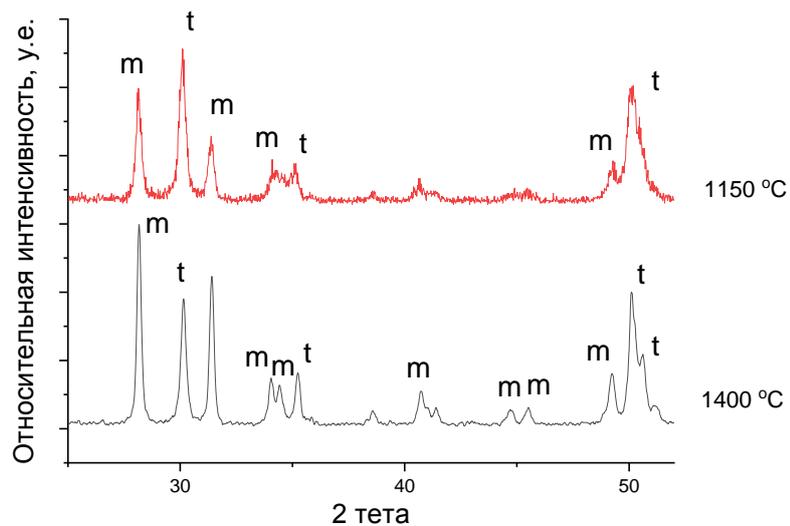


Рис. 38 Дифрактограммы спеченных образцов, содержащих 2 мол.%  $Y_2O_3$ .

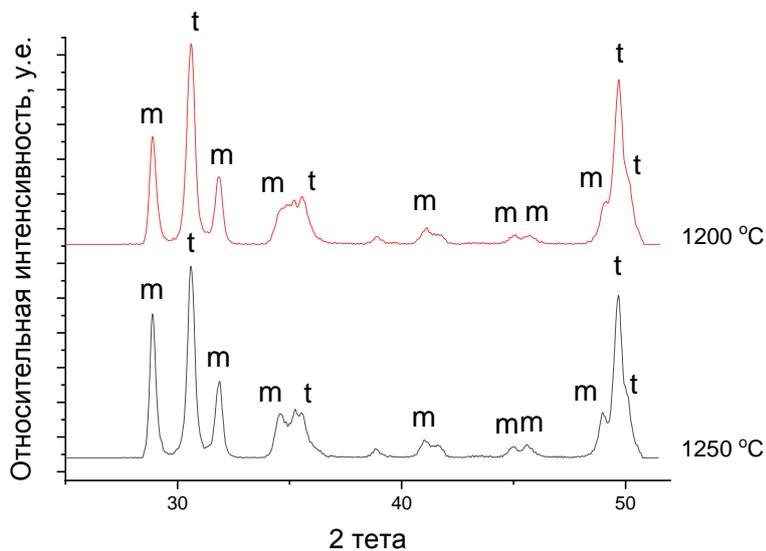


Рис. 39 Дифрактограммы спеченных образцов, содержащих 3 мол.%  $Y_2O_3$ .

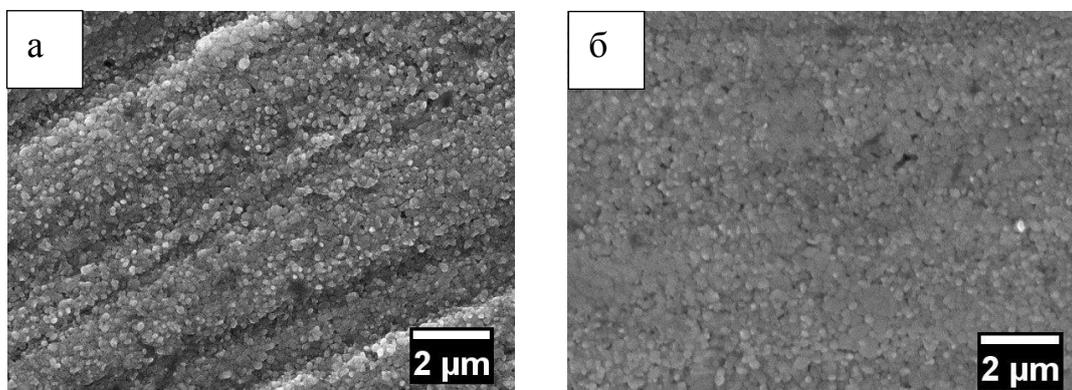


Рис. 40 Микроструктура спеченных образцов, содержащих  $Y_2O_3$  3 мольных долей, %, где а – 1200 °С, б – 1250 °С.

Таким образом, в результате применения технологических операций МА и термического старения порошков, введения в керамику добавок, образующих расплав, были получены высокопрочные нанокристаллические керамические материалы с прочностью 550 МПа, трещиностойкостью  $8,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  и размером кристаллов около 200 нм.

### **3.2.2 Исследование распределения жидкой фазы по границам кристаллов при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР)**

Для определения распределения добавки в межзеренном пространстве применялся метод ПЭМ ВР. Интервалы углов рассеяния для узкорассеянных электронов широкие, тогда как узкие интервалы углов рассеяния характерны для неупругорассеянных электронов. Селекцию упругорассеянных электронов возможно произвести детектированием электронов, которые рассеяны на высокие углы. В указанном методе не детектируются прошедшие электроны, которые находятся в центре электронной дифракции. Вследствие этого формируется темнопольное ПРЭМ-изображение от сигнала, полученного методом сканирования пучка в просвечивающем электронном микроскопе (ПРЭМ). Для обеспечения высокой эффективности детектирования используется детектор кольцевой формы, так как распределение рассеянных электронов обладает симметрией вращения (за исключением брэгговского рассеяния). Такой метод детектирования электронов, рассеянных на большие углы, при помощи кольцевого детектора, называется темнопольным методом (HAADF- метод).

Принцип HAADF-метода показан на рис. 42. Частичное поперечное сечение распределения электронов в области кольца детектора получается интегрированием интенсивности резерфордовского рассеяния, при этом предел угла рассеяния от  $\theta_1$  до  $\theta_2$  [145].

Контраст на фотопластинке или экране возможно различить невооруженным глазом, если изменения в интенсивности составляют не менее 5-10%. Использование электронных средств дает возможность преодолеть этот предел.

Дифракция свидетельствует о кристаллографической структуре образца, поэтому ее используют для наблюдения и формирования изображений. Поэтому в зависимости от структурных особенностей выбирают режимы либо изображения, либо дифракции. Используется прямой пучок (светлопольный ВР-режим) или дифрагированный пучок (темнопольный ВР-режим).

Два данных режима изображения в ПЭМ отличаются противоположным контрастом. На рис. 41 показаны соответствующие изображения. Регистрация изображения была в режиме СПЭМ с источником АЭП (FEG STEM) и высокоугловым темнопольным круговым (HAADF) детектором [146, 147].

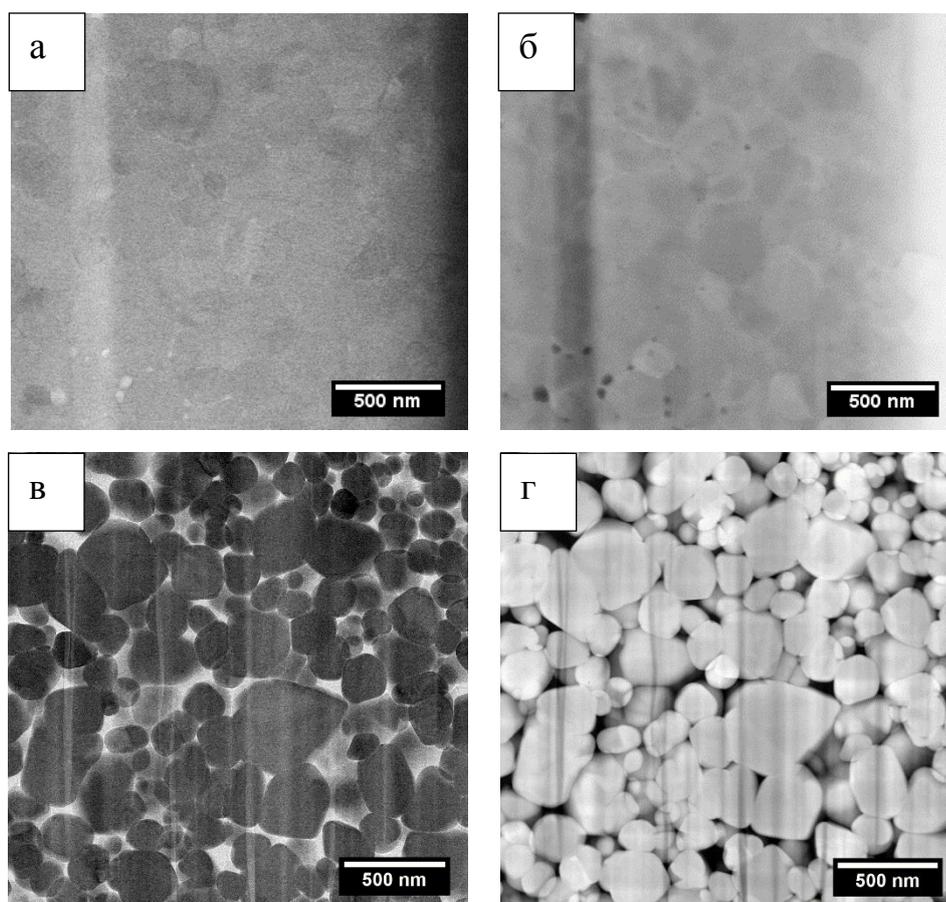


Рис. 41 Z-контраст. Изображение керамики, где а – съемка с

использованием светлопольного (BF) детектора для материалов без добавки, б – съемка с использованием темнопольного (HAADF) детектора для материалов без добавки, в – съемка с использованием светлопольного (BF) детектора для материалов с добавкой, г – съемка с использованием темнопольного (HAADF) детектора для материалов с добавкой.

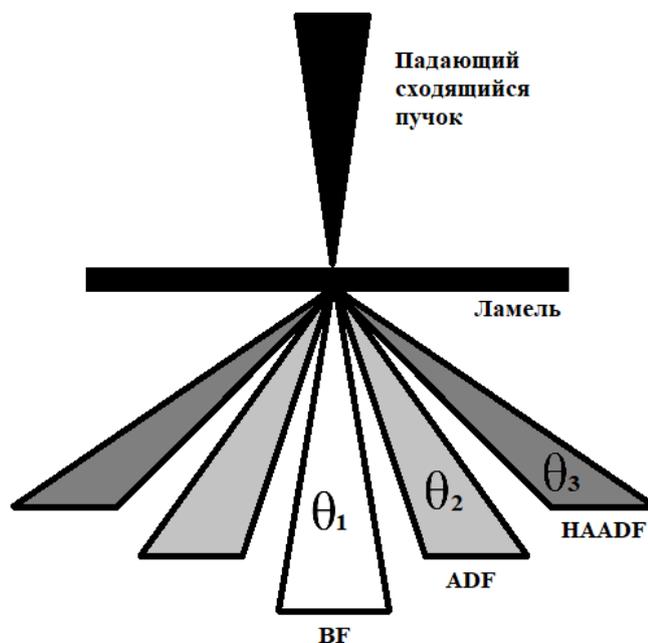


Рис. 42 Схема углов рассеяния с использованием различных детекторов, где  $\theta_1 < 10$  мрад,  $\theta_2 = 10-50$  мрад,  $\theta_3 > 50$  мрад.

$$\sigma_{\theta_1\theta_2} = \left(\frac{m}{m_0}\right)^2 \frac{Z^2\lambda^2}{4\pi^3 a_0^2} \left(\frac{1}{\theta_1^2 + \theta_0^2} - \frac{1}{\theta_2^2 + \theta_0^2}\right) \quad (20)$$

Где  $m$  – масса электрона;  $\lambda$  – длина волны электрона;  $m_0$  – масса покоя электрона;  $a_0$  – радиус Бора;  $Z$  – атомный номер; и  $\theta_0$  – борновский угол рассеяния.

Когда число атомов в единице объема образца равно  $N$ , то интенсивность рассеяния  $I_s$  может быть выражена в виде:

$$I_s = \sigma_{\theta_1\theta_2} N t I \quad (21)$$

где  $I$  – интенсивность падающих электронов.

Интенсивность сигнала HAADF-детектора пропорциональна квадрату атомного номера  $Z$ . Это видно из уравнений (18) и (19).

HAADF-изображения часто называют изображением с  $Z$ -контрастом или изображением с  $Z^2$ -контрастом, поскольку контраст сильно зависит от  $Z$ .

В данном случае изображение формируется некогерентными электронами,

в отличие от тех изображений, которые получаются методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, поэтому интерпретация HAADF-изображения довольно проста. Если образец равномерной толщины, то можно определить присутствие тяжелых элементов по более светлому контрасту на изображении. Возможно электронное усиление контраста данных изображений. Данный метод довольно привлекателен из-за простоты интерпретации. Однако при изменении толщины образца и дифракционного контраста необходимо проявлять осторожность при попытке количественной оценки контраста HAADF-изображения.

Таким образом, в образцах, содержащих жидкую фазу, присутствует дифракционный контраст, помимо кристаллов керамики  $ZrO_2$ , в межзеренном пространстве обнаружена вторая фаза, состоящая из легких элементов, что свидетельствует о распределении добавки.

### **3.3 Исследования и свойства керамики на основе диоксида циркония с использованием жидкофазообразующих добавок ниобатов щелочных металлов**

#### **3.3.1 Исследование влияния $Nb_2O_5$ на структуру и спекание керамики $ZrO_2$**

На 2-ом этапе работы проводили исследование добавок на основе ниобатов щелочных металлов. Также проводили исследования по влиянию оксида ниобия. Оксид ниобия получали методом окисления ниобия на воздухе при  $T=600$  °С. Введение добавки в керамический порошок  $ZrO_2$  проводился при помощи планетарной мельницы механическим смешением в среде этанола. Из диаграмм состояния видно, что оксид ниобия приводит к дестабилизации диоксида циркония – происходит образование преимущественно моноклинной модификации. Также в

результате взаимодействия  $ZrO_2$  и  $Nb_2O_5$  происходит образование ниобатов циркония разного состава (рис. 43) [148].

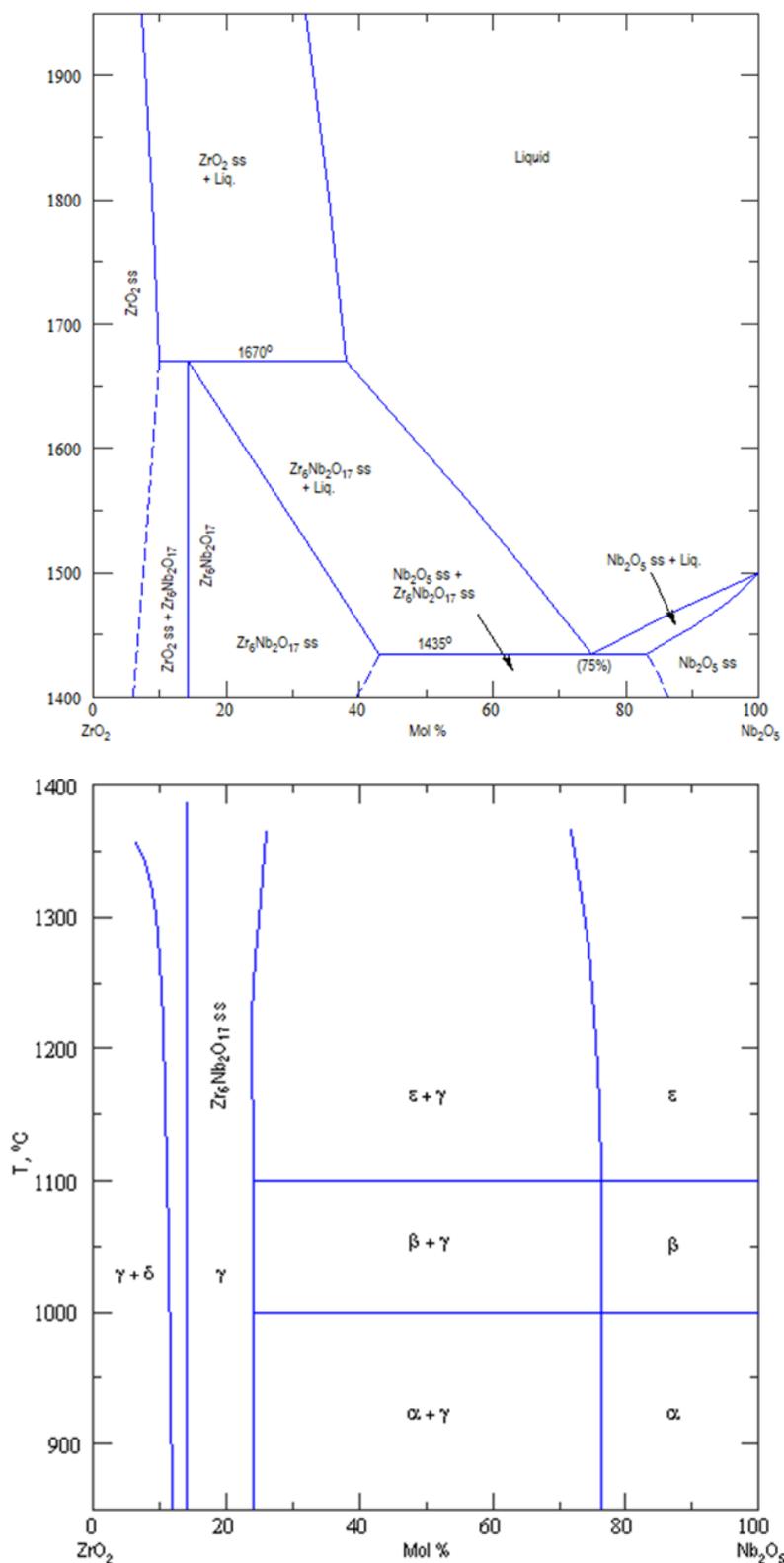


Рис. 43 Диаграмма состояния  $ZrO_2$ - $Nb_2O_5$ , где  $\alpha$  = орторомбический  $Nb_2O_5$  ss;

$\beta$  = моноклинный  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ss;  $\epsilon$  = орторомбический  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ss;  $\gamma$  =  $\text{Zr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$  ss;  $\delta$  = моноклинный  $\text{ZrO}_2$  ss.

У спеченных образцов, содержащих оксид ниобия, наблюдается образование новой фазы  $\text{Zr}_6\text{Nb}_2\text{O}_{17}$  по границам зерен  $\text{ZrO}_2$ , препятствующей росту кристаллов. Размер зерен  $\text{ZrO}_2$  после введения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  снижается с 6 до 2 мкм. (рис. 44)

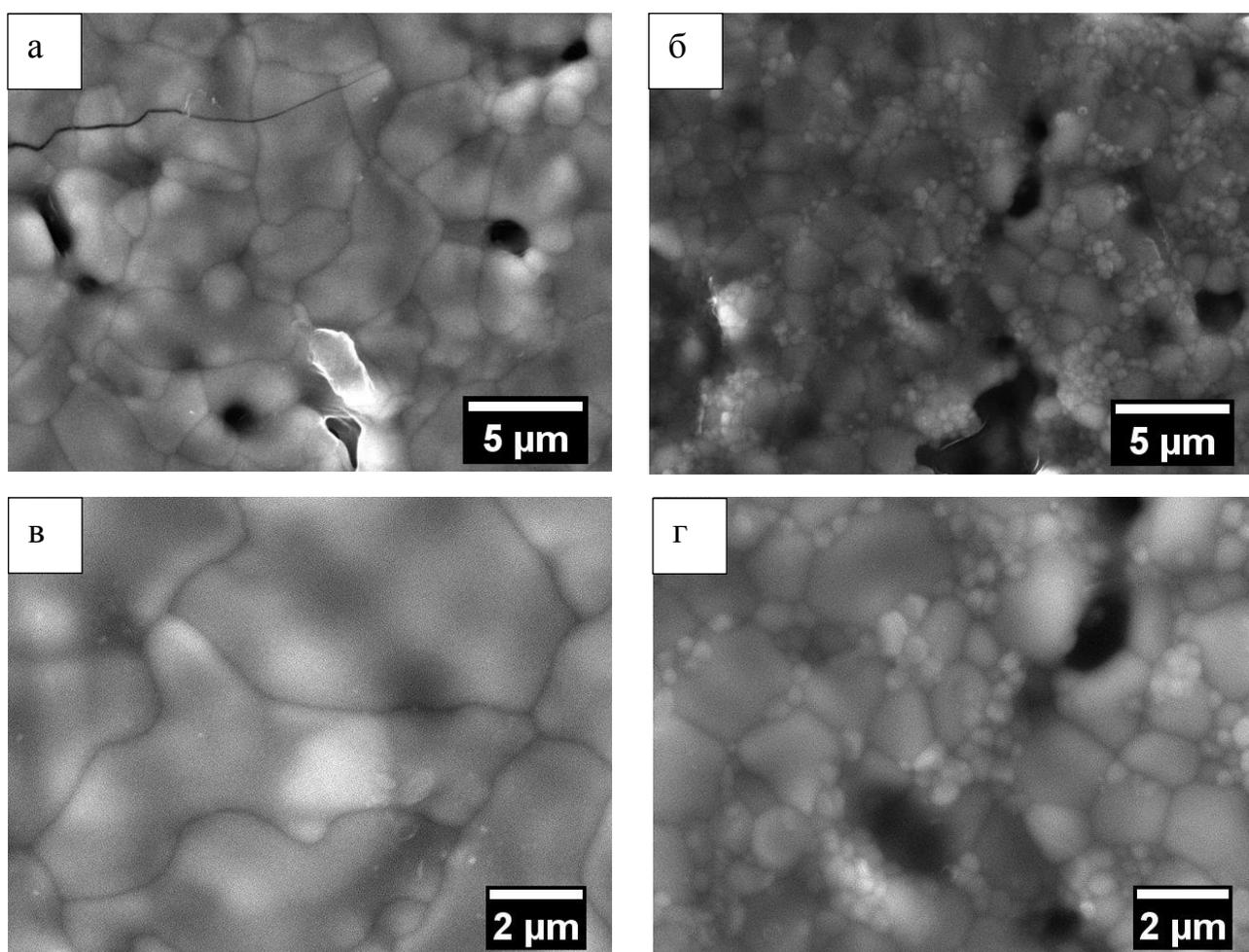
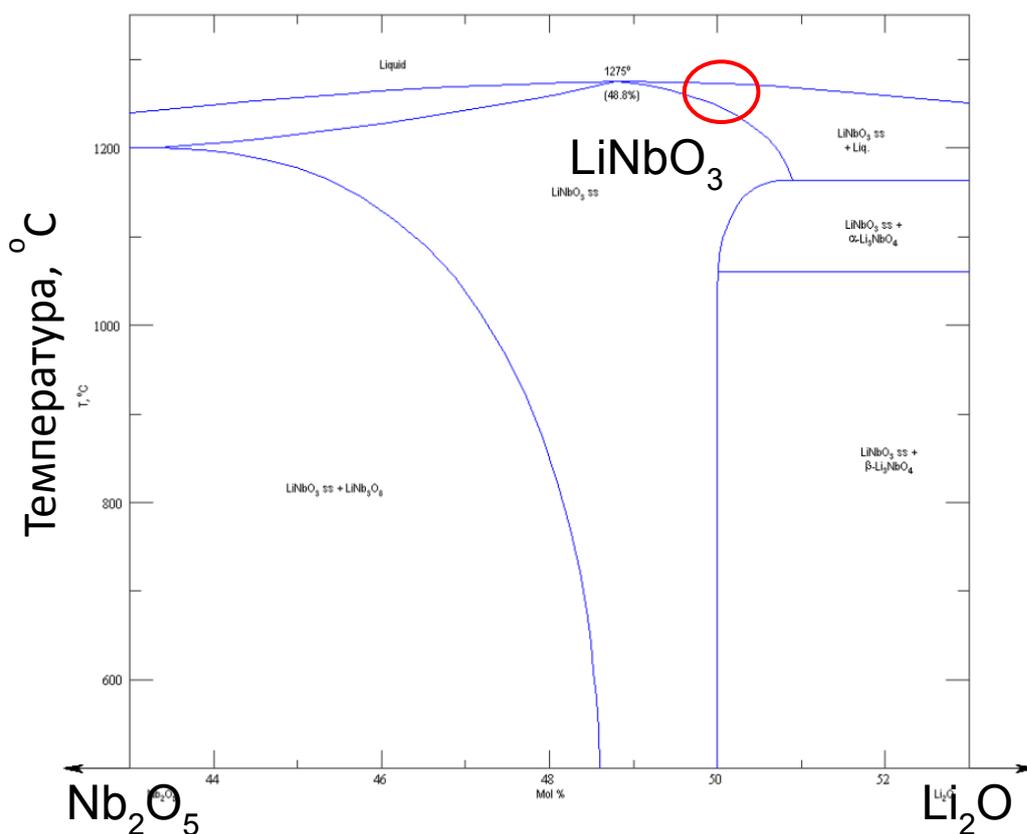


Рис. 44 Микроструктура спеченной керамики при  $T = 1550$  °C, где а, в –  $\text{ZrO}_2$  с 3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; б, г –  $\text{ZrO}_2$  с 3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и 5 мол. %  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

### 3.3.2 Синтез и введение многокомпонентных добавок, образующих расплав на основе ниобатов щелочных металлов. Исследование фазового состава

За основу исследований были выбраны добавки на базе ниобатов щелочных металлов – лития, натрия и калия. Литературный поиск не дал результатов о влиянии оксида ниобия на структуру диоксида циркония, поэтому использовались диаграммы состояния двойных систем, а также проводились исследования плавления получаемых соединений (композиций). В качестве добавок были выбраны составы, образующие расплавы. Ниобаты щелочных металлов имеют низкую температуру плавления:  $\text{LiNbO}_3$  - 1270 °C,  $\text{NaNbO}_3$  - 1446 °C,  $\text{KNbO}_3$  - 1039 °C, область плавления полученных добавок выделена красным (рис. 45)



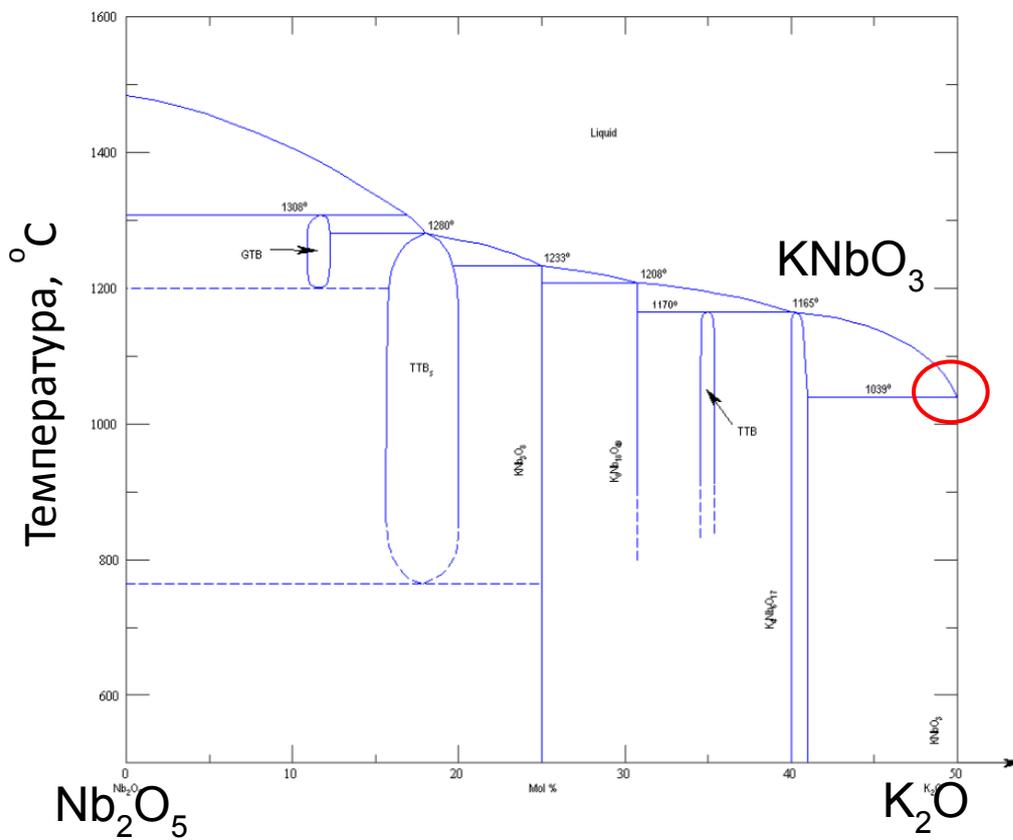
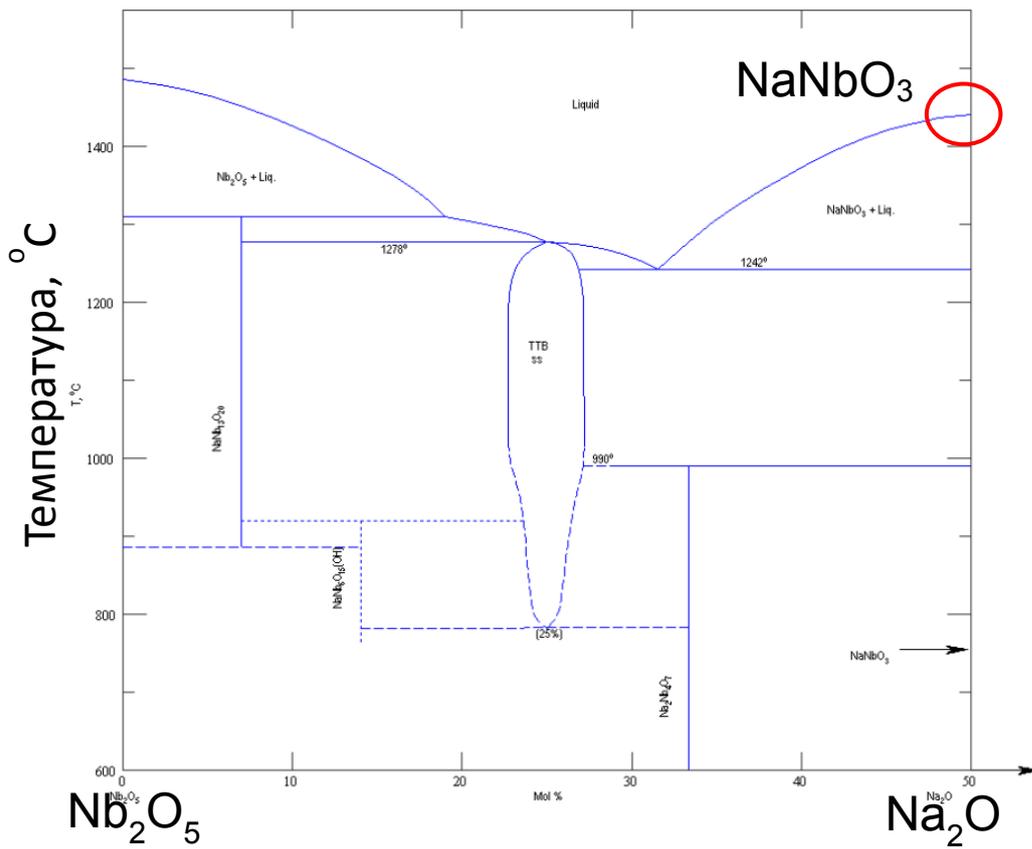


Рис. 45 Диаграммы состояний ниобатов щелочных металлов.

Ниобаты щелочных металлов получали в соответствии с реакцией 18, в следующей последовательности: 1. Смешение компонентов, 2. Плавление в корундовых тиглях до температуры 900-1000 °С в печи, фриттование на кварцевую подложку, измельчение фритты. Таким образом, были получены как индивидуальные ниобаты щелочных металлов, так и их смеси.



Где М – Li, Na, K.

Добавки вводили в порошок диоксида циркония посредством смешения в планетарной мельнице. Количество добавок варьировали от 0,5 до 5 масс.%. Смешение проводили в среде этанола, воды или ацетона в течение 15, 30 и 45 минут. Прессование проводили на гидравлическом прессе. Прессовали в виде образцов 40x3x3 мм в стальных пресс-формах. Давление прессования варьировали от 50 до 200 МПа. Для повышения однородности прессуемого образца, также проводили формование образцов на гидростате в латексных формах в среде органического масла.

Как показали исследования микроструктуры образцов, наиболее однородные материалы были получены при смешении порошка и добавки в течение 30-45 минут и при формовании при 100 МПа (гидравлический пресс) или использовании гидростатического прессования.

### **3.3.3 Исследование спекания синтезированных образцов, содержащих многокомпонентные добавки на основе ниобатов щелочных металлов.**

#### **Проведение дилатометрических испытаний, рентгенофазовых исследований, анализ микроструктуры**

В синтезированный порошок  $\text{ZrO}_2$ , содержащий различное количество стабилизирующей добавки –  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 3, 6 и 9 мол.%, вводили добавку соответствующего ниобата щелочного металла в количестве до 5 масс.%.

Как показали исследования, введение ниобатов приводило к увеличению температуры спекания по сравнению с материалами, содержащими силикаты щелочных металлов. Наиболее высокую температуру спекания имели материалы с  $\text{KNbO}_3$ . Это объясняется механизмом действия калийсодержащей добавки, который можно представить в соответствии со следующими уравнениями реакций:



с последующим распадом цирконатов калия, уравнение реакции (24), с образованием непрочного  $m\text{-ZrO}_2$  и оксида калия, который испаряется.



В результате действия калийсодержащих добавок образуются оксиды кремния и ниобия, имеющие значительно более высокие температуры плавления по сравнению с ниобатом калия, и как следствие, это приводит к повышению температуры спекания керамики до 1550 - 1580 °С. На более высокую температуру (1350-1500 °С) спекались также материалы, содержащие добавки на основе ниобата натрия и лития. Это связано с более высокой температурой образования расплавов ниобата лития (1257 °С) и ниобата натрия. (1420 °С) по сравнению с силикатами аналогичных металлов.

Полученные керамические материалы, содержащие ниобаты щелочных металлов Li и Na в количестве 5 масс.% и 9 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , спекались до плотного состояния при низких температурах спекания 1400 °С. Материалы характеризовались однородной структурой с размером кристаллов от 0,2-1,5 мкм. Материалы, содержащие добавку  $\text{NaNbO}_3$ , спекались при 1500 °С и имели более крупнокристаллическую структуру по сравнению с материалами, содержащими добавку  $\text{LiNbO}_3$ . Можно выделить 2 фракции кристаллов: мелкую (0,2-0,3 мкм) и крупную (1-5 мкм) (рис. 46). Прочность материалов, содержащих ниобаты лития, составляла до 525 МПа при спекании на 1350-1400 °С, а прочность ниобата натрия до 385-435 МПа при спекании на 1500 °С.

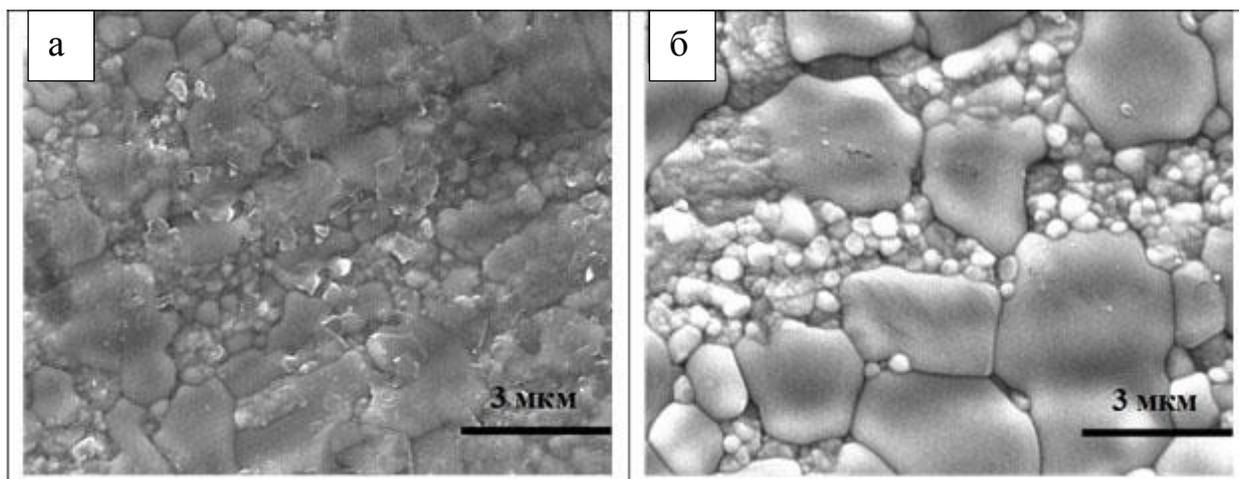


Рис. 46 Микроструктура керамических образцов, спеченных при 1400 °С и 1500 °С, где материалы содержат добавки, на основе (а) ниобата лития, на основе (б) ниобата натрия.

РФА показал, что материалы, содержащие ниобат лития, состояли в основном из тетрагональной фазы, обладающей высокой прочностью по сравнению с моноклинной. В случае ниобата калия основная фаза – кубический диоксид циркония, а ниобата натрия – смесь моноклинной и кубической фаз (рис. 47).

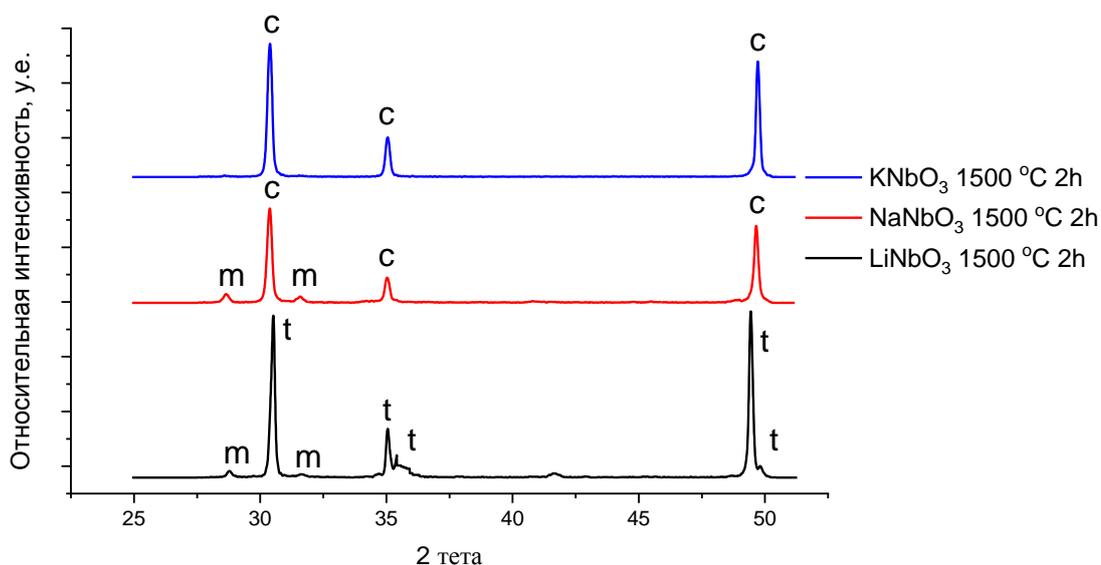


Рис. 47 Дифрактограммы керамики, содержащей жидкофазообразующие добавки ниобатов щелочных металлов.

Дилатометрические исследования показали влияние добавок на процесс спекания. Материалы, содержащие добавку, характеризовались более интенсивным спеканием. И спекались в более узком интервале температур. Наилучшие показатели были у материалов, содержащих добавку ниобата лития, т.к. его температура плавления ниже, чем у ниобата натрия (рис. 48).

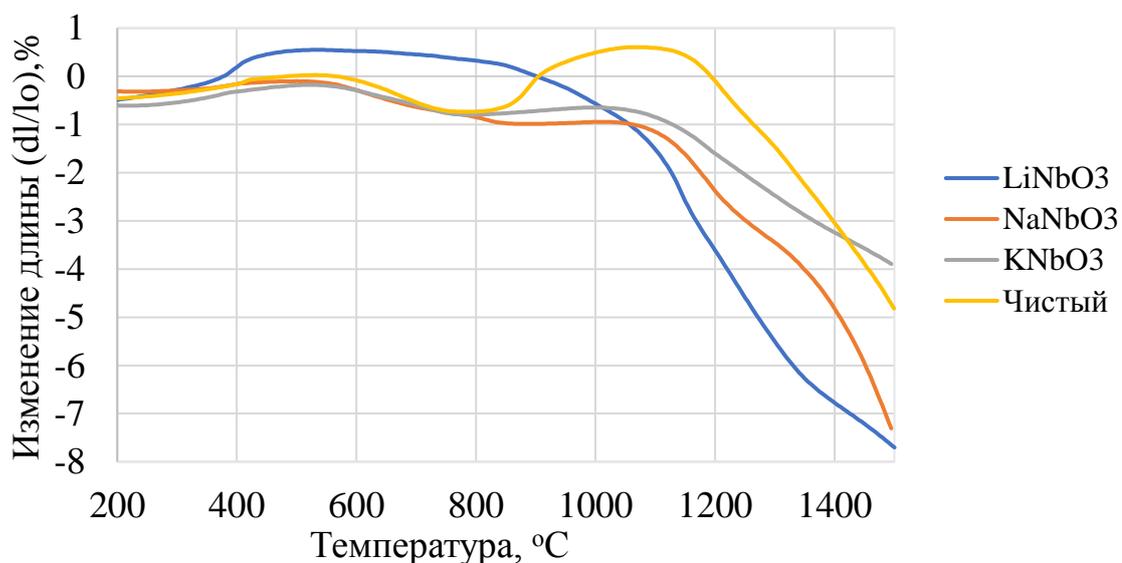


Рис. 48 Изменение длины образца в зависимости от температуры, для керамики, содержащей жидкофазообразующие добавки ниобатов щелочных металлов.

Так, образцы керамики, содержащие добавку LiNbO₃, имели интервал наиболее активного спекания при температуре от 600 до 1145 °C, NaNbO₃ – от 1000 до 1184 °C, KNbO₃ – от 1000 до 1194 °C, контроль – от 1075 до 1215 °C (рис. 49).

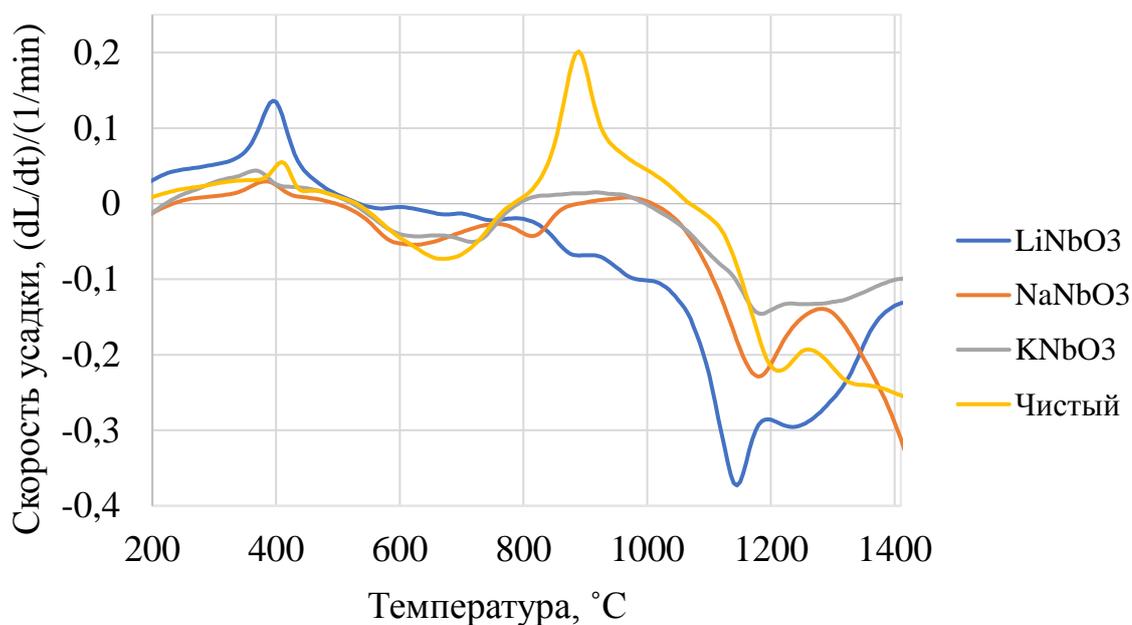


Рис. 49 Скорость усадки керамики, содержащей жидкофазообразующие добавки ниобатов щелочных металлов.

### 3.3.4 Исследование влияния добавок, интенсифицирующих процесс спекания путем образования дефектов в кристаллической решетке

Проводились исследования влияния комплексов добавок систем  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{NiO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{NiO}$ , интенсифицирующих процесс спекания путем образования дефектов в кристаллической решетке. По результатам пористости и прочности наилучшие показатели были у керамики состава  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  -  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  -  $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температуре спекания 1300 °C (табл. 3). Размер кристаллов варьируется от 0,2 до 2 мкм (рис. 50).

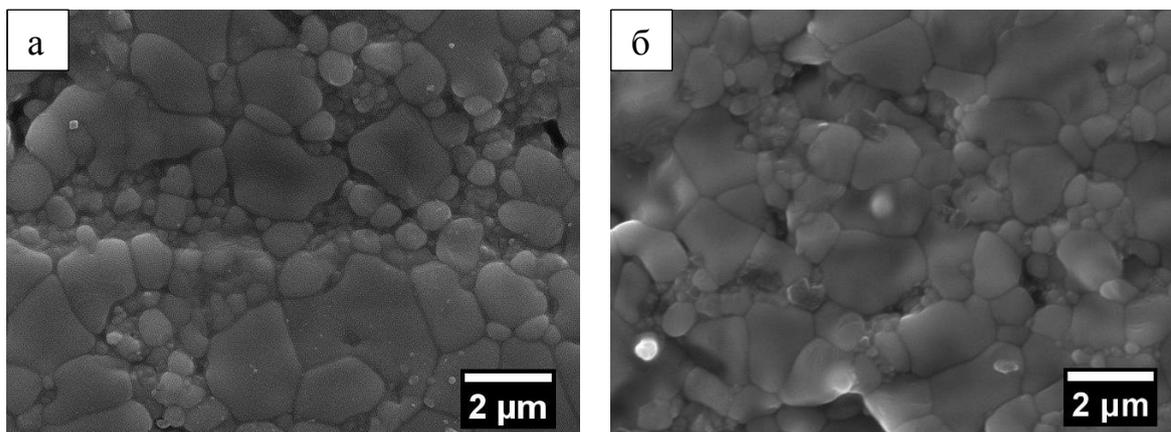


Рис. 50 РЭМ-изображения микроструктуры керамики с 9 мол. %  $Y_2O_3$  содержащей добавки  $LiNbO_3$  и  $Fe_2O_3$ , а - 1300 °С, б - 1400 °С.

Таблица 3. Результаты измерений открытой пористости и прочности для керамики, спеченной при 1300 °С.

Добавка в $ZrO_2$ (9% $Y_2O_3$ )	Минимальная открытая пористость, %	Максимальная прочность, МПа (трехточечный изгиб)
Чистый	20,28	145
$Nb_2O_5 - Na_2O - Fe_2O_3$	5,64	249
$Nb_2O_5 - Na_2O - NiO$	3,47	256
$Nb_2O_5 - Li_2O - Fe_2O_3$	0,70	331
$Nb_2O_5 - Li_2O - NiO$	0,32	338

Для уменьшения размера кристаллов было решено понизить количество стабилизирующей добавки ( $Y_2O_3$ ) до 3 мол. %, а также, на основании предыдущих данных, использовать в качестве жидкофазообразующей добавки  $LiNbO_3$ . Керамика спекалась до плотного состояния уже от 1200 °С (табл. 4).

Таблица 4. Результаты измерений открытой пористости и прочности, для керамики, спеченной при 1200 °С.

Добавка в ZrO <sub>2</sub> (3% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Открытая пористость, %	Прочность, МПа (трехточечный изгиб)
Чистый	11,35	71
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Li <sub>2</sub> O - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,26	321
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - Li <sub>2</sub> O - NiO	7,27	24

Спеченная керамика обладала однородной микроструктурой с размером до 100 нм (1200 °С), 100-200 нм (1250 °С) (рис. 51).

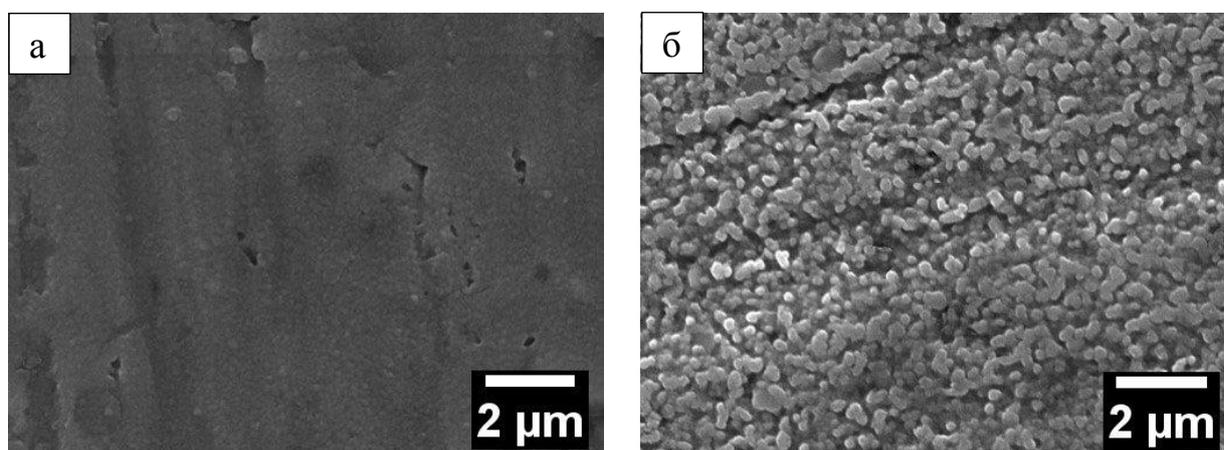


Рис. 51 РЭМ-изображения микроструктуры керамики с 3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащей добавки LiNbO<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а - 1200 °С, б - 1250 °С.

По результатам РФА было обнаружено значительное количество моноклинной фазы у материалов с добавками. Таким образом, данные добавки помимо внесения дефектов, дестабилизируют керамику (рис. 52). Для улучшения прочностных свойств необходимо большее количество стабилизирующей добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

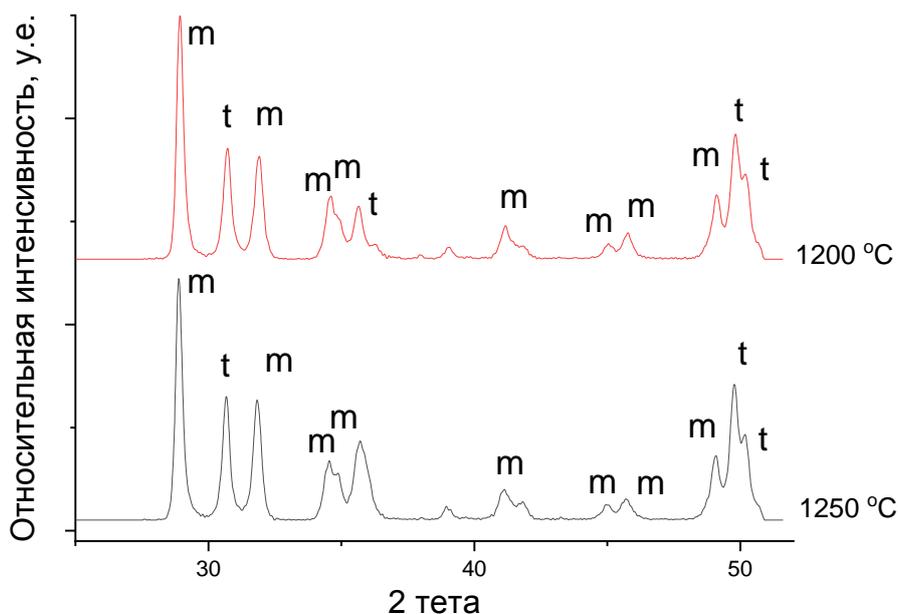


Рис. 52 Дифрактограммы керамики состава  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5 - Li_2O - Fe_2O_3$ , при различной температуре.

Исходя из графиков изменения длины и скорости усадки, можно сделать вывод, что наиболее интенсивным спеканием обладала керамика состава  $Nb_2O_5 - Li_2O - Fe_2O_3$  (СК2411F3), содержащая 3 мол. %  $Y_2O_3$ , по отношению к чистому  $ZrO_2$  (СК-23). Таким образом, дополнительное введение оксида железа и оксида никеля позволило значительно снизить температуру спекания до 1200 – 1250 °С. При остывании наблюдается переход в моноклинную фазу при очень низких температурах (380 °С). Так как материал нанокристаллический, данный процесс имеет феноменальный характер, поскольку структура керамики без добавки переходит в моноклинную фазу при 1050-1150 °С (рис. 53, 54), что также подтверждается РФА.

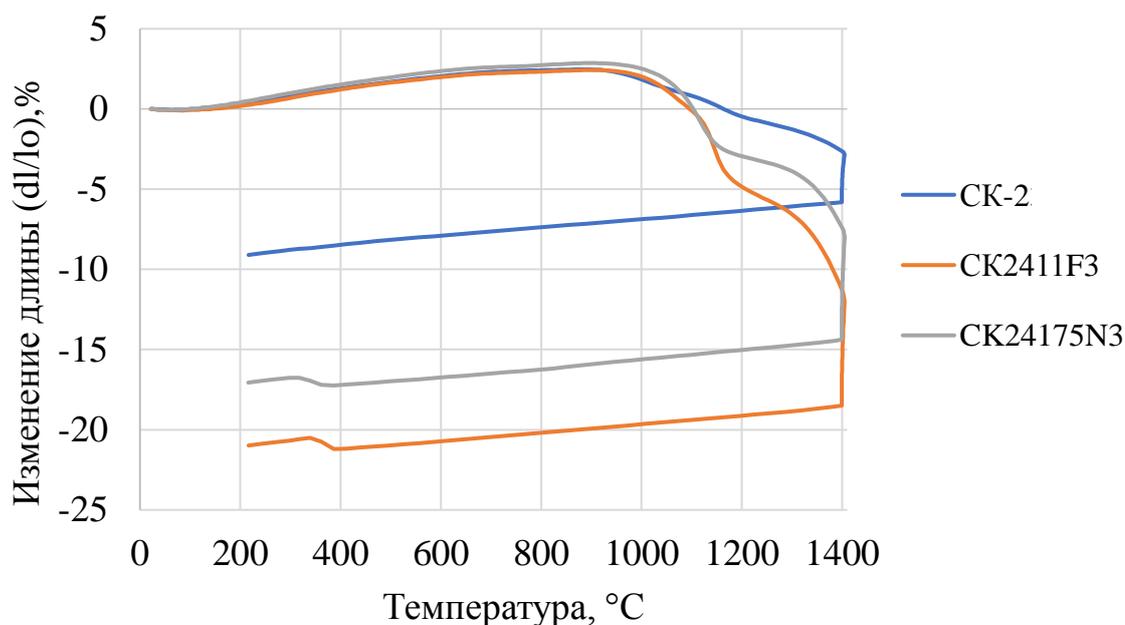


Рис. 53 Изменение длины образца в зависимости от температуры для керамики, содержащей комплексные добавки ниобатов щелочных металлов и оксидов, образующих дефекты, где CK-2 –  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , CK2411F3 –  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5 - Li_2O - Fe_2O_3$ , CK24175N3 –  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5 - Li_2O - NiO$ .

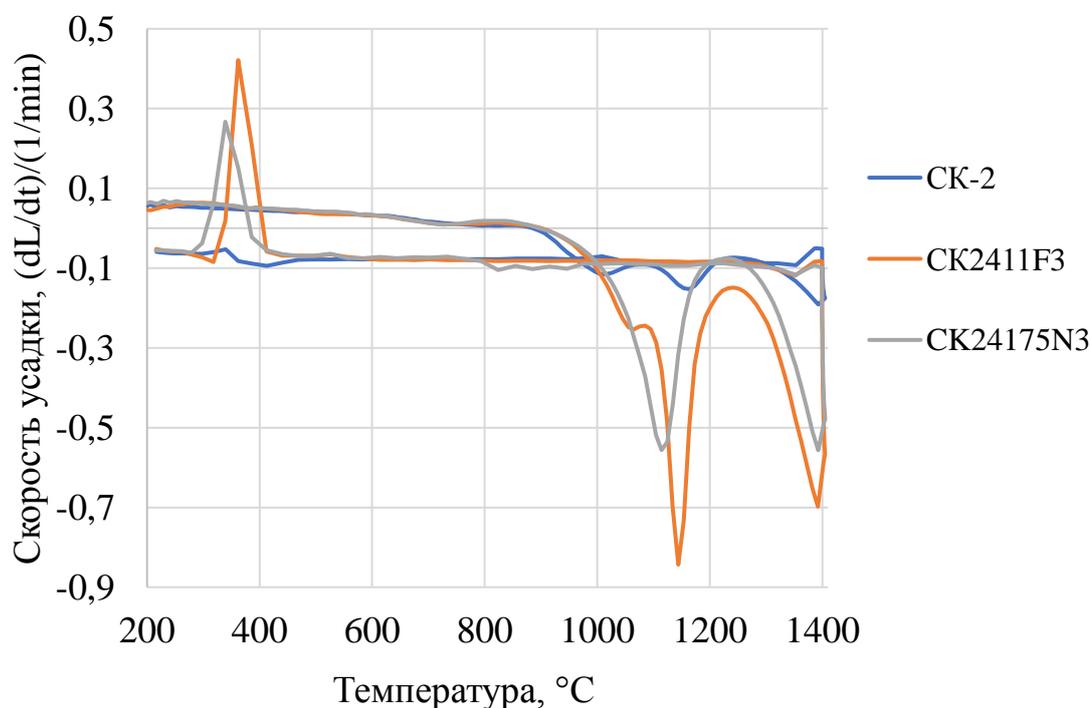


Рис. 54 Скорость усадки керамики, содержащей жидкофазообразующие добавки ниобатов щелочных металлов и оксидов, образующих дефекты, где CK-2 –  $ZrO_2 -$

$Y_2O_3$ , CK2411F3 –  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5 - Li_2O - Fe_2O_3$ , CK24175N3 –  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5 - Li_2O - NiO$ .

### 3.4 Результаты биоиспытаний *in vitro*

С этой целью была подготовлена опытная партия образцов, показавших наибольшие прочностные значения и спекающихся при низких температурах. Были выбраны материалы с добавкой силиката натрия и ниобата натрия. Также для сравнения исследовали чистый без добавок материал (табл. 5).

Табл. 5 Состав образцов

П/н	Состав	Обозначение	Основная фаза	Расшифровка	Масса, г
1	Чистый $ZrO_2$	Ч	$ZrO_2$	100% $ZrO_2$	1,8
2	$ZrO_2 + Na_2SiO_3$	ЧС	$ZrO_2$	$ZrO_2 + 5\% Na_2SiO_3$	2,9
3	$ZrO_2 + NaNbO_3$	ЧН	$ZrO_2$	$ZrO_2 + 5\% NaNbO_3$	2,2

Для биологических испытаний образцы готовили в виде гранул размером 300-800 мкм. На первом этапе проводили исследования на острую цитотоксичность на вытяжке из водного раствора. В табл. 6 приведены данные статистической обработки полученных при культивировании клеток остеосаркомы человека MG-63 в вытяжках из образцов материалов.

Табл. 6 Индекс токсичности для образцов керамики.

П/н	Материалы (керамика)	рН вытяжки	Статистическая обработка данных	
			Величина оптической плотности раствора формазана, (МТТ-тест, усл.ед., $M \pm \sigma$ )	Индекс токсичности (It), (%)
Отриц. контроль (ПРС)		7,5	0,542±0,021	100
Полож. контроль (ПРС с ДМСО-20%)		7,5	0,050±0,002	9,2
1	Чистый ZrO <sub>2</sub>	7,7	0,447±0,029*	82,5
2	ZrO <sub>2</sub> +Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	7,8	0,512±0,016	94,5
3	ZrO <sub>2</sub> +NaNbO <sub>3</sub>	7,8	0,435±0,024*	80,3

\*- статистически достоверная разница с отриц. контролем ( $p < 0,05$ ).

Исследования показали отсутствие токсичности.

На втором этапе проводили исследование цитосовместимости на клетках остеосаркомы человека MG-63, которую оценивали по изменению оптической плотности раствора, содержащего живые клетки человека MG-63 (табл. 7). Величина оптической плотности раствора формазана (МТТ-тест, усл.ед.) и ПЖК (в %, относительно контроля) при культивировании клеток остеосаркомы человека MG-63 на полистирене (контроль) и материалах в динамике.

Табл. 7 Результаты исследований цитотоксичности

П/н	Состав материалов	Оптическая плотность раствора формазана и ПЖК остеосаркомы человека MG-63 при культивировании их на полистирене и материалах в динамике		
		1 сут	4 сут	6 сут
Контроль (Полистирен)		0,517±0,003 100,0%	0,782±0,007 100,0%	1,057±0,041 100,0%
1	ZrO <sub>2</sub>	0,517±0,002 100,0%	0,864±0,003* 110,5%	1,064±0,043 100,7%
2	ZrO <sub>2</sub> +Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,516±0,010 99,8%	0,901±0,005* 115,2%	1,054±0,037 99,7%
3	ZrO <sub>2</sub> +NaNbO <sub>3</sub>	0,512±0,013 99,0%	0,837±0,021 107,0%	1,057±0,049 100,0%

\*- статистически достоверная разница с контролем ( $p < 0,05$ ).

Культивирование MG-63 на опытных образцах материалов производили в течение 1, 4 и 6 суток, результаты представлены в табл. 7. Показано, что как в контроле (клетки остеосаркомы человека на культуральном пластике полистирене), так и в опыте на большинстве образцов керамики популяция клеток в динамике наблюдения равномерно нарастала в первые 4 суток, затем незначительно снижалась. Полученные данные свидетельствуют о наличии у большинства исследованных образцов умеренных матричных свойств поверхности.

Разработанные составы продемонстрировали цитосовместимость, т.е. отсутствие токсичности и наличие умеренных матричных свойств поверхности, обеспечивающих реализацию пролиферативного потенциала клеток остеосаркомы

при культивировании *in vitro* до 6 суток. Таким образом, представляется целесообразным проведение дальнейших медико-биологических доклинических исследований образцов керамики, а именно, их биосовместимости и остеопластических свойств *in vivo*.

## Выводы

1. Установлено, что проведение осаждения в присутствии водорастворимого полимера - полиакриламида и добавки карбоната аммония позволяет получать менее агрегированные и дисперсные порошки диоксида циркония с удельной поверхностью до 51 м<sup>2</sup>/г.

2. Установлено влияние термического старения на дисперсность и фазовый состав порошков ZrO<sub>2</sub>. Выявлено, что в результате старения в течение 100 часов, удельная поверхность увеличивается с 50 до 160 м<sup>2</sup>/г при температуре прокаливания 450 °С.

3. Выявлено, что проведение механоактивации порошков способствует повышению их активности к спеканию. Это выражается в увеличении интенсивности усадки в диапазоне температур 1000-1250 °С и уменьшении температуры спекания до 1400 °С, что ниже на 100-150 °С по сравнению с керамикой без МА.

4. Выявлено, что введение добавки силиката натрия позволяет интенсифицировать процесс спекания и снизить температуру спекания до 1150-1200 °С. Полученные материалы характеризовались плотной однородной структурой с размером кристаллов 50-200 нм и высоким содержанием тетрагональной фазы. Прочность материалов достигала высоких значений – 600-620 МПа при изгибе при низких температурах спекания 1200 °С.

5. Установлено влияние добавок, образующих расплав на основе ниобатов щелочных металлов LiNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub>, на микроструктуру и фазовый состав

материалов  $ZrO_2$ , содержащих  $Y_2O_3$ . Показано, что  $LiNbO_3$  в большей степени способствует спеканию материала, получению плотной структуры при низких температурах обжига. Дополнительное введение оксида железа позволяет интенсифицировать процесс спекания и получить плотные материалы при низких температурах спекания до 1200-1250 °С, что ниже на 200-250 °С по сравнению с материалами без добавок.

6. Выявлено, что введение оксида ниобия способствует формированию мелкокристаллической керамики (размер кристаллов до 2 мкм) на основе  $ZrO_2$  при высоких температурах спекания – 1550 °С.

7. По данным экспериментов *in vitro*, проведенных на материалах, содержащих добавки силиката натрия и ниобата натрия, выявлено отсутствие токсичности для клеток. Материалы поддерживают адгезию, пролиферацию и распластывание клеток. Разработанные материалы перспективны в качестве имплантатов для замещения дефектов костной ткани.

#### Список использованных источников

1. Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R. T. Ceramic steel? //Nature. – 1975. – V. 258. – №. 5537. – pp. 703-704.

2. Hannink R.H.J. Significance of microstructure in transformation toughening zirconia ceramics //Materials forum (Rushcutters Bay). – 1988. – V. 11. – pp. 43-60.

3. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И., Попова Н.А., Кутейникова А.Л., Ануфриева Е.В., Горелик Е.И. Современная оксидная керамика и области ее применения //Конструкции из композиционных материалов. – 2007. – №. 1. – Р. 3-13.

4. Кульков С.Н., Буякова С.П. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония //Российские

нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №. 1-2. – С. 119-132.5.

5. Кульков С.Н. Структура, фазовый состав и механические свойства наносистем на основе  $ZrO_2$  //Физическая мезомеханика. – 2007. – Т. 10. – №. 3.

6. Duran P., Villegas M., Capel F., Recio P., Moure C. Low-temperature sintering and microstructural development of nanocrystalline Y-TZP powders //Journal of the European Ceramic Society. – 1996. – V. 16. – №. 9. – P. 945-952.

7. Mondal P., Klein A., Jaegermann W., Hahn H. Enhanced specific grain boundary conductivity in nanocrystalline  $Y_2O_3$ -stabilized zirconia //Solid State Ionics. – 1999. – V. 118. – №. 3-4. – P. 331-339.

8. Zych Ł., Haberko K. Filter pressing and sintering of a zirconia nanopowder //Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – V. 26. – №. 4-5. – P. 373-378.

9. Laberty-Robert C., Ansart F., Deloget C., Gaudon M., Rousset A. Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure //Ceramics international. – 2003. – V. 29. – №. 2. – P. 151-158.

10. He T., He Q., Wang N. Synthesis of nano-sized YSZ powders from glycine-nitrate process and optimization of their properties //Journal of alloys and compounds. – 2005. – V. 396. – №. 1-2. – P. 309-315.

11. Van de Graaf M., Ter Maat J. H. H., Burggraaf A. J. Microstructural development during pressing and sintering of ultra fine zirconia powders //5th International Meeting on Modern Ceramics Technologies, CIMTEC 1982. – Elsevier, 1983. – P. 783-794.

12. Van de Graaf M., Ter Maat J. H. H., Burggraaf A. J. Microstructure and sintering kinetics of highly reactive  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  ceramics //Journal of materials science. – 1985. – V. 20. – №. 4. – P. 1407-1418.

13. Dole S.L., Scheidecker R.W., Shiers L.E., Beard M.F., and Jr. Hunter O Technique for preparing highly-sinterable oxide powders //Materials Science and Engineering. – 1978. – V. 32. – №. 3. – P. 277-281.

14. Burkharat L.E., Hoyt R.C., Oolman T. Sintering Process //Materials Science Research. Edited by G. C. Kuczynski. Plenum Press, New York, USA. – 1980. – V. 13. – p. 23.

15. Ghosh A. Suri A.K., Rao B.T., Ramamohan T.R. Low- Temperature Sintering and Mechanical Property Evaluation of Nanocrystalline 8 mol% Yttria Fully Stabilized Zirconia //Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90. – №. 7. – P. 2015-2023.

16. Trunec M. Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics //Ceramics–Silikáty. – 2008. – V. 52. – P. 165-71.

17. Trunec M., Maca K. Compaction and pressureless sintering of zirconia nanoparticles //Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90. – №. 9. – P. 2735-2740.

18. Gaudon M., Djurado E., Menzler N. H. Morphology and sintering behaviour of yttria stabilised zirconia (8-YSZ) powders synthesised by spray pyrolysis //Ceramics International. – 2004. – V. 30. – №. 8. – P. 2295-2303.

19. Flegler A. J., Burye T. E., Yang Q., Nicholas, J. D. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: a comparative study //Ceramics International. – 2014. – V. 40. – №. 10. – pp. 16323-16335.

20. Guo F., Xiao P. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on sintering of yttria-stabilized zirconia //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32. – №. 16. – pp. 4157-4164.

21. Hoo Y. G., Shi Y., Lu W. Model of Total Volume Stability for Preparing Polymorph Zirconia Ceramics as Functional Structure Materials. – 2018.

22. Химическая технология керамики: учебное пособие для вузов / Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В., Власов А.С., Гузман И.Я., Лукин Е.С., Мосин Ю.М., Скидан Б.С.; под ред. Гузмана И.Я.. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2011. – 496 с.

23. Barry C.C., Grant N.M. Ceramic materials: science and engineering. – New York : springer, 2007. – V. 716. – P. 712.

24. Белов С.В., Борик М.А., Бублик В.Т., Вишнякова М.А., Данилейко Ю.К., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В. А., Осико В.В., Салюк В.А, Табачкова Н.Ю. Исследование структурных и физико-химических свойств наноструктурированных кристаллов диоксида циркония с целью создания

инновационного электрохирургического инструмента // Доклады академии наук. – 2013. – Т. 450. – № 1. – С. 32–35.

25. Piconi C., Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial //Biomaterials. – 1999. – V.20. – №.1. – pp. 1-25

26. Helmer J.D., Driskell T.D. Research on bioceramics. Symp. On Use of Ceramics as Surgical Implants. South Carolina (USA):Clemson University, 1969.

27. Christel P., Meunier A., Dorlot J-M. Biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopedic surgery //Annals of the New York Academy of Sciences. – 1988. – V. 523. – №. 1. – P. 234-256.

28. Guess P.C, Schultheis S., Bonfante E.A., Coelho P.G., Ferencz J.L., Silva NRFA All-ceramic systems: laboratory and clinical performance //Dental clinics. – 2011. – V. 55. – №. 2. – P. 333-352.

29. Denry I., Kelly J. R. State of the art of zirconia for dental applications //Dental materials. – 2008. – V.24. – №.3. – pp. 299-307.

30. Guazzato, M., Albakry, M., Ringer, S. P., & Swain, M. V.al. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics //Dental materials. – 2004. – V. 20. – №. 5. – pp. 449-456

31. Meunier C., Zuo F., Peillon N., Saunier S., Marinel S., Goeuriot D. In situ study on microwave sintering of ZTA ceramic: Effect of ZrO<sub>2</sub> content on densification, hardness, and toughness //Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – №. 3. – pp. 929-936.

32. Aragón-Duarte M.C., Nevarez-Rascón A., Esparza-Ponce H.E., Nevarez-Rascón M.M., Talamantes R.P., Ornelas C., Hurtado-Macías A. Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging //Ceramics International. – 2017. – V. 43. – №. 5. – pp. 3931-3939

33. Deville S., Chevalier J., Fantozzi G., Torrecillas R., Bartolomé J.F., Moya J.S. Atomic force microscopy study of the surface degradation mechanisms of zirconia based ceramics //arXiv preprint arXiv:1804.00002. – 2018

34. Gali S., Ravikumar K., Murthy B. V. S., Basu B. Zirconia toughened mica

glass ceramics for dental restorations //Dental Materials. – 2018. – V. 34. – №. 3. – pp. e36-e45.

35. Montazerian M., Alizadeh P., Yekta B. E. Pressureless sintering and mechanical properties of mica glass–ceramic/Y-PSZ composite //Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – V. 28. – №. 14. – P. 2687-2692.

36. Montazerian M., Alizadeh P., Yekta B. E. Processing and properties of a mica–apatite glass–ceramic reinforced with Y-PSZ particles //Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – V. 28. – №. 14. – P. 2693-2699.

37. Yang H., Wu S., Hu J., Wang Z., Wang R., He H. Influence of nano-ZrO<sub>2</sub> additive on the bending strength and fracture toughness of fluoro-silicic mica glass–ceramics //Materials & Design. – 2011. – V. 32. – №. 3. – P. 1590-1593.

38. Verne'1 E.A., Defilippia R.G., Carlb C., Vitale Brovaronea P.A. Viscous flow sintering of bioactive glass-ceramic composites toughened by zirconia particles //Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – V. 23. – №. 5. – P. 675-683.

39. Persson C., Unosson E., Ajaxon I., Engstrand J., Engqvist H., Xia W. Nano grain sized zirconia–silica glass ceramics for dental applications //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32. – №. 16. – P. 4105-4110.

40. Li H., Wang D., Meng X., Chen C. Influence of heat treatments upon the mechanical properties and in vitro bioactivity of ZrO<sub>2</sub>-toughened MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CaF<sub>2</sub> glass–ceramics //Biointerphases. – 2014. – V. 9. – №. 3. – P. 031014.

41. Прочность технической керамики / С. М. Баринов, В. Я. Шевченко; Рос. акад. наук, Межотрасл. науч.-исслед. центр техн. керамики. - М. : Наука, 1996. – 157 с.

42. Техническая керамика / Шевченко В. Я., Баринов С. М. – М.: Наука, 1993. – 182 с.

43. Иванов Д. А. Дисперсноупрочненные волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы. – МГИУ, 2010, с.305.

44. Abriata J. P., Garces J., Versaci R. The O– Zr (oxygen-zirconium) system //Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1986. – V. 7. – №. 2. – pp. 116-124

45. Shukla S., Seal S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal

phase stabilisation in zirconia //International materials reviews. – 2005. – V. 50. – №. 1. – pp. 45-64.

46. Ohtaka, O., Yamanaka, T., Kume, S., Ito, E., Navrotsky, A. Stability of Monoclinic and Orthorhombic Zirconia: Studies by High- Pressure Phase Equilibria and Calorimetry //Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – V. 74. – №. 3. – pp. 505-509.

47. Smith D. K., Cline C. F. Verification of existence of cubic zirconia at high temperature //Journal of the American Ceramic Society. – 1962. – V. 45. – №. 5. – P. 249-250

48. Pradhan D. Unusual Phase Transformation Behaviour of Amorphous Zirconia: Department of Ceramic Engineering National Institute of Technology Rourkela, дис. 769008 – 2009.

49. Mommer N., Lee T., Gardner J. A. Stability of monoclinic and tetragonal zirconia at low oxygen partial pressure //Journal of Materials Research. – 2000. – V. 15. – №. 2. – P. 377-381.

50. Farshihaghro E. Pyrolysis of Yttria Stabilized Zirconia and its Characterization: дис. – UC Riverside, 2013.

51. Baldinozzi G., Simeone D., Gosset D., Dutheil M. Neutron diffraction study of the size-induced tetragonal to monoclinic phase transition in zirconia nanocrystals //Physical review letters. – 2003. – V. 90. – №. 21. – pp. 216103.

52. Mayo M. J., Suresh A., Porter W. D. Thermodynamics for nanosystems: Grain and particle-size dependent phase diagrams //Reviews on Advanced Materials Science. – 2003. – V. 5. – №. 2. – pp. 100-109.

53. Scott H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system //Journal of Materials Science. – 1975. – V. 10. – №. 9. – pp. 1527-1535

54. Kelly J. R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview //Dental materials. – 2008. – V. 24. – №. 3. – pp. 289-298

55. Evans A. G. Perspective on the development of high- toughness ceramics //Journal of the American Ceramic society. – 1990. – V. 73. – №. 2. – P. 187-206.

56. Evans A. G., Heuer A. H. Transformation toughening in ceramics:

Martensitic transformations in crack- tip stress fields //Journal of the American Ceramic Society. – 1980. – V. 63. – №. 5- 6. – P. 241-248.

57. Magnani G., Brillante A. Effect of the composition and sintering process on mechanical properties and residual stresses in zirconia–alumina composites //Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – V. 25. – №. 15. – pp. 3383-3392.

58. Dong Y., Wang H., Chen I.W. Electrical and hydrogen reduction enhances kinetics in doped zirconia and ceria: I. grain growth study //Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – V. 100. – №. 3. – pp. 876-886.

59. Garvie R.C. Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal //Journal of materials science. – 1985. – V. 20. – №. 10. – pp. 3479-3486.

60. Majedi A., Abbasi A., Davar F. Green synthesis of zirconia nanoparticles using the modified Pechini method and characterization of its optical and electrical properties //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2016. – V. 77. – №. 3. – pp. 542-552.

61. Filippov R.A., Freidin A.B., Hussainova I.V., Vilchevskaya E.N. Critical radius of zirconia inclusions in transformation toughening of ceramics //Physical Mesomechanics. – 2015. – V. 18. – №. 1. – pp. 33-42.

62. Sulaiman T.A., Abdulmajeed A.A., Shahramian K., Lassila L. Effect of different treatments on the flexural strength of fully versus partially stabilized monolithic zirconia //The Journal of prosthetic dentistry. – 2017. – V. 118. – №. 2. – pp. 216-220.

63. Paek Y.K., Ahn J.H., Kim G.H., Kang S. J. L. Effect of Nitrogen Atmosphere on the Densification of a 3- mol%- Yttria- Doped Zirconia //Journal of the American Ceramic Society. – 2002. – V. 85. – №. 6. – pp. 1631-1633.

64. Basu B., Lee J. H., Kim D. Y. Development of WC–ZrO<sub>2</sub> nanocomposites by spark plasma sintering //Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – V. 87. – №. 2. – pp. 317-319.

65. Basu B. Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics //International Materials Reviews. – 2005. – V. 50. – №. 4. – pp. 239-256.

66. Dash A., Kim B.N., Klimke J., Vleugels J. Transparent tetragonal-cubic

zirconia composite ceramics densified by spark plasma sintering and hot isostatic pressing //Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39. – №. 4. – pp. 1428-1435.

67. Yuan Z. X., Vleugels J., Van der Biest O. Preparation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated ZrO<sub>2</sub> powder by suspension drying //Journal of Materials science letters. – 2000. – V. 19. – №. 5. – P. 359-361.

68. Morita K., Hiraga K., Kim B. N. Effect of minor SiO<sub>2</sub> addition on the creep behavior of superplastic tetragonal ZrO<sub>2</sub> //Acta materialia. – 2004. – V. 52. – №. 11. – P. 3355-3364.

69. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Шевченко В.Я., Башлыков Д. С., Родичева Г.В., Шворнева Л. И. Влияние условий синтеза золь-гель-методом порошков в системе ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на их фазовый состав // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – №. 1. – С. 60.

70. Sarkar D., Mohapatra D., Ray S., Bhattacharyya S., Adak S., Mitra N. Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder //Ceramics international. – 2007. – V. 33. – №. 7. – P. 1275-1282.

71. Lei Z., Zhu Q. Low temperature processing of dense nanocrystalline scandia-doped zirconia (ScSZ) ceramics //Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – №. 37-38. – pp. 2791-2797.

72. Zevort W.G., Winnubst A.J., Theunissen G.S.A.M., Burggraaf A.J. Powder preparation and compaction behaviour of fine-grained Y-TZP //Journal of materials science. – 1990. – V. 25. – №. 8. – pp. 3449-3455.

73. Bradley D.C., Wardlaw W. Zirconium alkoxides //Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1951. – pp. 280-285.

74. Van de Graaf M., Ter Maat J. H. H., Burggraaf A. J. Microstructure and sintering kinetics of highly reactive ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics // Journal of materials science. – 1985. – V. 20. – №. 4. – pp. 1407-1418.

75. Tsukada T., Venigalla S., Morrone A. A., Adair J. H. Low- Temperature Hydrothermal Synthesis of Yttrium- Doped Zirconia Powders //Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – V. 82. – №. 5. – pp. 1169-1174.

76. Chen L., Mashimo T., Omurzak E., Okudera H., Iwamoto C., Yoshiasa A. Pure tetragonal ZrO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by pulsed plasma in liquid //The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115. – №. 19. – pp. 9370-9375.

77. Shukla S., Seal S. Thermodynamic tetragonal phase stability in sol– gel derived nanodomains of pure zirconia //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108. – №. 11. – pp. 3395-3399.

78. Rong Y., Meng Q., Zhang Y., Hsu T. Y. Phase stability and its intrinsic conditions in nanocrystalline materials //Materials Science and Engineering: A. – 2006. – V. 438. – pp. 414-419.

79. Omurzak E., Mashimo T., Iwamoto C., Matsumoto Y., Sulaimankulova S. Synthesis of Blue Amorphous TiO<sub>2</sub> and Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> by the Impulse Plasma in Liquid //Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2009. – V. 9. – №. 11. – pp. 6372-6375.

80. Li P., Chen I. W., Penner- Hahn J. E. Effect of dopants on zirconia stabilization—an X- ray absorption study: I, trivalent dopants //Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – V. 77. – №. 1. – pp. 118-128.

81. Morozova L. V., Kalinina M. V., Koval'ko N. Y., Arsent'ev M. Y., Shilova, O. A. Preparation of zirconia-based nanoceramics with a high degree of tetragonality //Glass Physics and Chemistry. – 2014. – V. 40. – №. 3. – pp. 352-355.

82. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С. и Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика и огнеупоры. Спекание и ползучесть: учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 584 с.

83. Беляков А.В. Физико–химические основы формирования структуры в оксидной керамике: автореферат дис. д.х.н. – М., 2000. – 31 с.

84. Теория и технология процессов формования и спекания: Методические указания к выполнению лабораторных работам / Под ред. С.Д. Шляпина. – М.: МАТИ им. Циалковского, 2005. – 16 с.

85. Лымарь Е. А. Исследование характеристик спекания керамометаллических композитов //Инновации в науке. – 2012. – №. 14-1.

86. Туленбаев Ж.С. Строительная керамика на основе техногенного грубодисперсного сырья: автореферат дис. д.т.н. – Алмата, 2010. – 40 с.

87. Беляков А.В., Афолина Г.А., Леонов В.Г. Дефекты кристаллических тел. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. – 80 с.
88. Матренин С.В., Ильин А.П., Толбанова Л.О., Золотарева Е.В. // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Научно-квалификационная работа. 317. – № 3. – pp. 24–28.
89. Ивенсен В.А. Феноменология спекания. – М.: Metallurgiya, 1985. – 247 с.
90. Ивенсен В.А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. – М.: Metallurgiya, 1971. – 269 с.
91. Olevsky E. A., Bordia R. (ed.). Advances in sintering science and technology //John Wiley & Sons, 2010. – V. 209. – p. 317.
92. Tsukuma K., Takahata T. Mechanical property and microstructure of TZP and TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites //MRS Online Proceedings Library Archive. – 1986. – V. 78.
93. Gross V., Swain M.V. Mechanical properties and microstructure of sintered and hot isostatically pressed yttria-partially-stabilized zirconia (Y-PSZ) //J. Aust. Ceram. Soc. – 1986. – V. 22. – №. 1. – P. 1.
94. Kim J-Y., Uchida N., Saito K., and Uematsu K., Analysis of hot isotatic pressing of presintered zirconia //Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – V. 73. – №. 4. – P. 1069-1073.
95. Kim J.Y., Okamoto S., Uchida N., Uematsu K. Hot isostatic pressing of Y-TZP powder compacts //Journal of materials science. – 1990. – V. 25. – №. 11. – P. 4634-4638.
96. Pebler A. R. Preparation of small particle stabilized zirconia by aerosol pyrolysis //Journal of Materials Research. – 1990. – V. 5. – №. 4. – P. 680-682.
97. Qiu H., Gao L., Feng C., Guo J., and Yan D. Preparation and characterization of nanoscale Y-TZP powder by heterogeneous azeotropic distillation //Journal of materials science. – 1995. – V. 30. – №. 21. – P. 5508-5513.
98. Jiang S., Stangle G.C., Amarakoon V.R.W., and Schulze W. A. Jiang S. et al. Synthesis of yttria-stabilized zirconia nanoparticles by decomposition of metal nitrates coated on carbon powder //Journal of materials research. – 1996. – V. 11. – №. 9. – P.

2318-2324.

99. Characterization of agglomerate strength of coprecipitated superfine zirconia powders //Journal of the European Ceramic Society. – 1994. – V. 13. – №. 3. – P. 265-273.

100. Chaim R., Hefetz M. Fabrication of dense nanocrystalline  $ZrO_2-3 \text{ wt.}\% Y_2O_3$  by hot-isostatic pressing //Journal of materials research. – 1998. – V. 13. – №. 7. – pp. 1875-1880.

101. Gogotsi Y., Domnich V. High pressure surface science and engineering. – CRC Press, 2019.

102. Nieh T.G., McNally C.M., Wadsworth J. Superplastic properties of a fine-grained yttria-stabilized tetragonal polycrystal of zirconia //Scripta metallurgica. – 1988. – V. 22. – №. 8. – P. 1297-1300.

103. Lange F.F. Transformation- Toughened  $ZrO_2$ : Correlations between Grain Size Control and Composition in the System  $ZrO_2- Y_2O_3$  //Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – V. 69. – №. 3. – P. 240-242.

104. Becher P.F., Swain M.V. Grain- size- dependent transformation behavior in polycrystalline tetragonal zirconia //Journal of the American ceramic society. – 1992. – V. 75. – №. 3. – P. 493-502.

105. Tsukuma K., Shimada M. Hot isostatic pressing of  $Y_2O_3$ -partially stabilized zirconia //Am. Ceram. Soc. Bull.:(United States). – 1985. – V. 64.

106. Druschitz A.P., Schroth J.G. Hot Isostatic Pressing of a Presintered Yttria-Stabilized Zirconia Ceramic //Journal of the American Ceramic Society. – 1989. – V. 72. – №. 9. – pp. 1591-1597.

107. Matthews M.D., Pechenik A. Rapid Hot- Pressing of Ultrafine PSZ Powders //Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – V. 74. – №. 7. – pp. 1547-1553.

108. Flegler A. J. Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: A comparative study //Ceramics International. – 2014. – V. 40. – №. 10. – pp. 16323-16335.

109. Макаров Н.А., Головченко И.А. Керамика в системе  $ZrO_2-Al_2O_3$  с добавками эвтектических составов // Успехи в химии и химической технологии Т.

XXVII – 2013-№5 – С. 27-33.

110. Бурдыкин Д.А., Макаров Н.А., Артемкина И.А. Конструкционная керамика на основе системы  $ZrO_2 - Al_2O_3$  с пониженной температурой спекания // Успехи в химии и химической технологии Т. XXVIII – 2014-№8 – 15-18 с.

111. Бурдыкин Д.А., Артемкина И.А., Макаров Н.А. Энергоэффективная технология конструкционной керамики на основе системы  $ZrO_2-Al_2O_3$  // Успехи в химии и химической технологии Т. XXVII – 2013-№5 – 102-106 с.

112. Hassan A. M., Naga S. M., Awaad M. Toughening and strengthening of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> doped zirconia/alumina (ZTA) composites //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – V. 48. – P. 338-345.

113. Singh P. Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive on the electrical conductivity of calcia stabilized zirconia solid electrolyte //Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – №. 5. – P. 1485-1493.

114. Ghosh A., Sabharwal S., Suri A.K., Rao B.T., Rama Mohan T.R. Synthesis and characterisation of nanocrystalline sinteractive 3Y-TZP powder //Advances in applied ceramics. – 2008. – V. 107. – №. 3. – P. 170-175.

115. Trunec M., Maca K. Compaction and pressureless sintering of zirconia nanoparticles //Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – V. 90. – №. 9. – P. 2735-2740.

116. Andrew J. Flegler, Theodore E. Burye, Qing Yang, Jason D. Nicholas Cubic yttria stabilized zirconia sintering additive impacts: a comparative study //Ceramics International. – 2014. – V. 40. – №. 10. – P. 16323-16335.

117. Babilo P., Haile S. M. Enhanced sintering of yttrium- doped barium zirconate by addition of ZnO //Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – V. 88. – №. 9. – P. 2362-2368.

118. Sin A., El Montaser B., Odier P., Weiss F. Synthesis and sintering of large batches of barium zirconate nanopowders //Journal of the American Ceramic Society. – 2002. – V. 85. – №. 8. – P. 1928-1932.

119. Shende R.V., Krueger D.S., Rossetti G.A., Lombardo S.J. Strontium zirconate and strontium titanate ceramics for high- voltage applications: synthesis,

processing, and dielectric properties //Journal of the American Ceramic Society. – 2001. – V. 84. – №. 7. – P. 1648-1650.

120. Popescu B., Enache S., Ghica C., Valeanu M. Solid-state synthesis and spark plasma sintering of SrZrO<sub>3</sub> ceramics //Journal of alloys and compounds. – 2011. – V. 509. – №. 22. – P. 6395-6399.

121. Ran S., Winnubst L., Wiratha W., Blank D. H. Sintering Behavior of 0.8 mol%- CuO- Doped 3Y- TZP Ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – V. 89. – №. 1. – p. 151-155.

122. Hwang C.M.J., Chen L. Effect of a liquid Phase on Superplasticity of 2-mol%- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals //Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – V. 73. – №. 6. – pp. 1626-1632.

123. Shi J.L., Yen T.S., Schubert H. Effect of small amounts of additives on the sintering of high-purity Y-TZP //Journal of materials science. – 1997. – V. 32. – №. 5. – pp. 1341-1346.

124. Lewis G. S., Atkinson A., Steele B. C. H. Cobalt additive for lowering the sintering temperature of yttria-stabilized zirconia //Journal of materials science letters. – 2001. – V. 20. – №. 12. – pp. 1155-1157.

125. Zhang Y., Lei Guo., Yongping Yang., Hongbo Guo., Zhang H., Shengkai Gong. Influence of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Co-doping on phase stability, thermo-physical properties and sintering of 8YSZ //Chinese Journal of Aeronautics. – 2012. – V. 25. – №. 6. – pp. 948-953.

126. Meenaloshini S., Ramesh S., Sopyan I., Teng W.D. Densification Studies of Tetragonal Zirconia with Manganese as Sintering Additive //Int. Conf. Constr. Build. Technol. – 2008. – V. 17. – P. 187-196.

127. Verkerk M.J., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J. Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia //Journal of Materials Science. – 1982. – V. 17. – №. 11. – P. 3113-3122.

128. Li P., Chen I.W., Penner- Hahn J.E. Effect of dopants on zirconia stabilization—an x- ray absorption study: II, tetravalent dopants //Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – V. 77. – №. 5. – P. 1281-1288.

129. Jiang J. Z., Poulsen F. W., Mørup S. Structure and thermal stability of nanostructured iron-doped zirconia prepared by high-energy ball milling //Journal of materials research. – 1999. – V. 14. – №. 4. – P. 1343-1352.
130. Karas A., Sossen R., WR CANNON P. at the" 92nd Annual Meeting of the American Ceramic Society //Dallas, Texas. – 1990. – pp. 22-26.
131. Guo F., Xiao P. Effect of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on sintering of yttria-stabilized zirconia //Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – V. 32. – №. 16. – pp. 4157-4164.
132. Lee D.Y., Kim D.J.N., Cho D.H. Low-temperature phase stability and mechanical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-co-doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics //Journal of materials science letters. – 1998. – V. 17. – №. 3. – pp. 185-187.
133. Santos C. Mechanical properties of Y-TPZ ceramics obtained by liquid phase sintering using bioglass as additive //Materials Science and Engineering: A. – 2008. – V. 478. – №. 1-2. – pp. 257-263.
134. Das K., Banerjee G. Mechanical properties and microstructures of reaction sintered mullite–zirconia composites in the presence of an additive—dysprosia //Journal of the European Ceramic Society. – 2000. – V. 20. – №. 2. – pp. 153-157.
135. Sun Y., Zhang Y., Guo J. Microstructure and bending strength of 3Y-TZP ceramics by liquid-phase sintering with CAS addition //Ceramics international. – 2003. – V. 29. – №. 2. – pp. 229-232.
136. Miranzo P., Pena P., Moya J.S., De Aza S. Multicomponent toughened ceramic materials obtained by reaction sintering //Journal of materials science. – 1985. – V. 20. – №. 8. – pp. 2702-2710.
137. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. - М.: ИЛ. – 1948. – Т. 1. – С. 781.
138. Abbasian A. R., Rahimipour M. R., Hamnabard Z. Initial sintering kinetics of lithium meta titanate at constant rates of heating //Iranian Journal of Materials Science and Engineering. – 2013. – V. 10. – №. 3. – P. 44-53.
139. Titov D. D. et al. Sintering activation energy MoSi<sub>2</sub>-WSi<sub>2</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2018. – V. 347. – № 1. – P. 012024.

140. Практикум по технологии керамики / Под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: «Стройматериалы», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2005. – 334 с.
141. Lakusta M., Danilenko I., Volkova G., Loladze L., Burchovetskiy V., Konstantinova T. Comparative analyses of the IV group oxides additives influence on the sintering kinetics of zirconia nanopowders //PloS one. – 2018. – V. 13. – №. 7.
142. Titov, D. D., Kargin, Y. F., Lysenkov, A. S., Miloserdov, P. A., Perevislov, S. N., Petrakova, N. V., Shokod'ko, A. V. Activation Energy and Mechanism of the Molybdenum Disilicide Sintering Process //Inorganic Materials. – 2018. – V. 54. – №. 11. – P. 1113-1118
143. Matsui K. Sintering kinetics at constant rates of heating: mechanism of silica- enhanced sintering of fine zirconia powder //Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91. – №. 8. – P. 2534-2539
144. Kim S.S., Sanders T.H. System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74 – № 8. – P.1833 – 1840.
145. Pennycook S. J., Berger S. D., Culbertson R. J. Elemental mapping with elastically scattered electrons //Journal of Microscopy. – 1986. – V. 144. – №. 3. – P. 229-249
146. Isaacson M., Ohtsuki M., and Utlaut M. Introduction to analytical electron microscopy. – 1979. – pp. 343-368.
147. Jesson D. E., Pennycook S. J. Incoherent imaging of crystals using thermally scattered electrons //Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences. – 1995. – V. 449. – №. 1936. – P. 273-293.
148. Magunov R.L., Sotulo V.S., Magunov I.R. Phase ratios in  $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)\text{-Nb}_2\text{O}_5$  systems //Zhurnal Neorganicheskoy Khimii. – 1993. – V. 38. – №. 2. – P. 363-365.

## Приложение

Список патентов и краткое описание:

1. Патент № 2 570 694 Керамический материал с низкой температурой спекания на основе кубического диоксида циркония // Смирнов В.В., Смирнов С.В., Крылов А.И., Баринов С.М. (ИМЕТ РАН) - 2014150462/03, Заявл. 15.12.2014. Оpubл. 10.12.2015. Бюл. № 34. Патент вошел в «100 лучших изобретений России» за 2015 г.

Реферат:

Изобретение относится к области получения высокоплотной керамики на основе кубического диоксида циркония и может быть использовано в качестве износостойких изделий, а также в качестве твёрдого электролита. Керамический материал на основе кубического диоксида циркония, стабилизированного 8 мол.% оксида иттрия, содержит добавку силиката натрия в количестве 2-5 масс.%. Технический результат изобретения - получение материала повышенной прочности, спекающегося до плотного состояния при низкой температуре 1130-1150°C. Полученный материал характеризуется однородной структурой с открытой пористостью менее 1%, размером кристаллов 80-120 нм и высокими механическими характеристиками: прочностью при изгибе не менее 300 МПа и трещиностойкостью не менее 6,0 МПа\*м<sup>1/2</sup>.

2. Патент № 2 572 101 RU Керамический материал с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония тетрагональной модификации // Баринов С.М., Антонова О.С., Смирнов В.В., Смирнов С.В., Крылов А.И., Арсентьева М.П. Заявка: 2014153390/03, Оpubл. 27.12.2015.

Реферат:

Изобретение относится к области получения высокоплотной керамики на основе тетрагонального диоксида циркония. Разработанные материалы могут быть использованы для получения износостойких изделий, режущего инструмента,

керамических подшипников, медицинских нерезорбируемых имплантатов. Керамический материал на основе диоксида циркония, стабилизированного 3 мол.% оксида иттрия, содержит добавку силиката натрия в количестве 2-5 масс.%. Технический результат изобретения - увеличение прочности материала, спекающегося до плотного состояния при низкой температуре 1130-1150°C. Полученный материал характеризуется нанокристаллической структурой, пористостью менее 0,01% и высокими механическими характеристиками: прочностью при изгибе не менее 350 МПа.

3. Патент № 2 665 734 RU Керамический материал с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония тетрагональной модификации. Смирнов В.В., Смирнов С.В., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Кочанов Г.П., Баринов С.М. Заявка: 2017139279, Оpubл. 04.09.2018.

Реферат:

Изобретение относится к области получения высокоплотной керамики на основе тетрагонального диоксида циркония. Технический результат изобретения - увеличение прочности материалов, спекающихся до плотного состояния при низкой температуре 1300-1350°C. Керамический материал содержит добавку ниобата лития в количестве 2-5 масс.%, образующую низкотемпературный расплав. Полученный материал характеризуется нанокристаллической структурой и высокими механическими характеристиками: прочностью при изгибе не менее 500 МПа. Разработанные материалы могут быть использованы для получения износостойких изделий, режущего инструмента, керамических подшипников, медицинских нерезорбируемых имплантатов.

4. Патент № 2 675 391 RU Керамический материал с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония тетрагональной модификации. Смирнов В.В., Смирнов С.В., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Кочанов Г.П., Баринов С.М. Заявка: 2017138448, Оpubл. 19.12.2018.

Реферат:

Изобретение относится к области получения высокоплотной керамики на основе тетрагонального диоксида циркония и может быть использовано в качестве

износостойких изделий, режущего инструмента, керамических подшипников, а также имплантатов для замещения костных дефектов. Керамический материал получают из шихты, содержащей масс.% 2-5 силиката натрия, 0,5-2 оксида железа и 93-97,5 тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Полученный материал характеризуется нанокристаллической структурой с размером кристаллов 50-100 нм, открытой пористостью не более 0,01% и высокими механическими характеристиками: прочностью при изгибе не менее 400 МПа. Технический результат изобретения - увеличение прочности материалов, спекающихся до плотного состояния при низкой температуре 1250 °С, что стало возможным в результате совместного использования добавок силиката натрия и оксида железа.

5. Патент № 2 710 341 RU Керамический материал с низкой температурой спекания на основе системы диоксида циркония - оксида алюминия - оксида кремния Смирнов В.В, Оболкина Т.О., Смирнов С.В., Гольдберг М.А., Баринов С.М. Заявка: 2019107659, Оpubл. 25.12.2019

Реферат:

Изобретение относится к области получения высокоплотной керамики на основе  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ . Разработанные материалы могут быть использованы для получения огнеупорных изделий, высокотемпературных деталей машин и печного оборудования. Керамический материал имеет следующий химический состав, масс. %:  $Al_2O_3$  53-61,  $ZrO_2$ , стабилизированный  $Y_2O_3$ , 26-36,  $SiO_2$  6-16,  $MnO$  1-5. Материал спекается до плотного состояния при низкой температуре 1250-1350°С, что стало возможным в результате использования добавки оксида марганца. Полученный материал характеризуется мелкокристаллической структурой, низкой пористостью и высокими механическими характеристиками - прочностью при изгибе от 270 МПа до 420 МПа при 1250°С и 1350°С, соответственно.