

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Москва 2020

Работа выполнена в лаборатории композиционных керамических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Научный

**Баринов Сергей Миронович**

руководитель:

чл.-корр. РАН, доктор технических наук,  
главный научный сотрудник ИМЕТ РАН

Официальные

**Лукин Евгений Степанович**

оппоненты:

доктор технических наук, профессор, ФГБОУ  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева

**Тарасовский Вадим Павлович**

Кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ  
ВО «Московский политехнический  
университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского Отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «21» мая 2020 г. в « » часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.04 в Учреждении Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте ИМЕТ РАН:  
<http://www.imet.ac.ru/>.

Автореферат разослан « » марта 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
к.г.-м.н.  
e-mail: [ivitcheva@mail.ru](mailto:ivitcheva@mail.ru)

С.Н. Ивичева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Материалы из  $ZrO_2$  находят применение в разных отраслях промышленности. Однако изготовление таких материалов связано с необходимостью использования дорогостоящего оборудования ввиду высокой температуры спекания 1500-1750 °С. Из анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что упрощение технологии за счет снижения температуры обжига при сохранении повышенного уровня механических свойств керамики на основе диоксида циркония позволит расширить ее применение в различных областях машиностроения, а также в медицине в качестве прочных конструкций для замещения костных дефектов и стоматологических имплантатов. Этого можно достичь при использовании нанопорошков, что позволит снизить температуру спекания керамики и получить материалы с мелкокристаллической структурой с преобладанием тетрагональной модификации. Применение новых добавок, снижающих температуру спекания за счет образования низкотемпературных расплавов, позволит избежать собирательной рекристаллизации и должно способствовать уменьшению размера кристаллов в керамике. Из методов синтеза нанодispersных порошков следует выделить химический метод осаждения из растворов солей, который нашел наиболее широкое применение благодаря своей высокой производительности, простоте оборудования, а также возможности регулирования размера частиц в процессе получения. Однако недостаточно исследовано влияние процессов старения во время прокаливания порошков на их фазовый состав и дисперсность, влияющих на процессы спекания. В этой связи важно провести исследования усадки материалов, определения энергии активации спекания в зависимости от предварительной обработки и дисперсности порошков.

Несмотря на множество исследований по получению керамических материалов на основе диоксида циркония, разработка составов с использованием эффективных добавок, образующих относительно низкотемпературные расплавы, остается актуальной задачей. Использование таких добавок могло бы способствовать снижению температуры спекания и формированию материалов с мелкокристаллической микроструктурой и высоким уровнем прочности.

### **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 железосодержащей 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  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  позволяет интенсифицировать процесс спекания и снизить температуру спекания на  $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ .

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  $1200\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$ , что ниже на  $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$  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  $50\text{--}160\text{ м}^2/\text{г}$ . Это позволило снизить температуру спекания керамических материалов до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Материал характеризуется 100 %-ным содержанием тетрагональной фазы  $\text{ZrO}_2$ , размером кристаллов  $50\text{--}150\text{ нм}$ , прочностью при изгибе до  $800\text{ МПа}$ .

2. Разработан новый керамический материал на основе  $\text{ZrO}_2$  с низкой температурой спекания  $1150\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $100\text{--}200\text{ нм}$ , прочностью при изгибе до  $635\text{ МПа}$  после обжига при  $1200\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$ .

3. Разработан новый керамический материал на основе  $\text{ZrO}_2$  с низкой температурой спекания  $1200\text{--}1250\text{ }^\circ\text{C}$ , 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  $100\text{--}200\text{ нм}$ , прочностью при изгибе до  $380\text{ МПа}$  после обжига при  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ .

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. 6 докладов на всероссийском совещании «Биоматериалы в медицине»; 2 доклада на ежегодном междисциплинарном молодежном научном форуме с международным участием «Новые материалы»; 3. 6 докладов на российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»; 4. 1 доклад на VI научной молодежной школе-конференции; 5. 1 доклад на VIII конференции молодых ученых по общей и неорганической химии; 6. 1 доклад на XIII межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий».

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\_a; 3. № 14-08-00575; 4. № 18-29-11053; 5. Стипендия Президента РФ СП-3724.2018.4.

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.

### **Личный вклад автора.**

Автор принимал непосредственное участие в разработке методик проведения экспериментов и их аппаратурного оформления, реализации технологической схемы получения образцов, осуществлении экспериментов по аттестации, обсуждению результатов и их оформлению в виде научных публикаций и патентов.

### **Объем и структура работы.**

Диссертация состоит из введения, трех глав и выводов. Полный объем диссертации составляет 127 страниц с 53 рисунками и 7 таблицами. Список литературы содержит 148 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обосновывается актуальность исследований в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель и ставятся задачи работы.

**Первая глава** посвящена обзору литературы и состоит из семи разделов, в первом из которых рассматриваются общие характеристики диоксида циркония, области и перспективы использования. Во втором описаны факторы, влияющие на структуру и фазовый состав диоксида циркония. В третьем разделе описаны особенности формования нанодispersных порошков. В четвертом разделе представлены методы синтеза порошков. В пятом разделе описана методика расчета параметров кинетики процесса спекания с использованием кривых усадки. В шестом разделе описаны особенности спекания керамики по двум механизмам – твердофазному и с участием жидкой фазы. В седьмом, заключительном разделе, сформулированы основные выводы из обзора литературы.

**Вторая глава** посвящена материалам и технологии получения образцов, а также методам их исследования. Описано несколько методов синтеза порошков с использованием двух прекурсоров: оксинитрата и оксихлорида циркония, в качестве осадителя использовался водный раствор аммиака, либо карбоната аммония в неводной среде. Описаны методы обработки порошка после синтеза,

такие как механоактивация, термическая обработка, введение спекающих добавок, прессование с последующим обжигом.

Методы исследования:

- рентгенографические исследования с использованием дифрактометров Shimadzu XRD-6000 и Дифрей 401;

- определение удельной поверхности порошка методом адсорбции азота Бруннауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ) с использованием прибора Tristar Micromeretics;

- дилатометрический анализ на дилатометре DIL 402C 7G;

- определение размера кристаллов и исследование микроструктуры керамических образцов методом растровой электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп Tescan VEGA II);

- изучение распределения спекающей добавки, формирующей жидкую фазу, при помощи просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения TITAN 80-300;

- определение прочности при изгибе керамики на установке Instron 5581 методом трехточечного изгиба;

- оценка цитотоксичности *in vitro* посредством культивирования клеток остеосаркомы человека MG-63 исходя из изменений оптической плотности раствора формазаана.

Механоактивацию проводили в планетарной мельнице МП4/05 в среде этанола.

В последнем разделе описаны методики обработки экспериментальных данных. Представлен метод расчета кажущейся энергии активации спекания с использованием кривых усадки образцов.

**Третья глава** состоит из 3 разделов, в которых описаны методы получения керамики и результаты ее исследований.

В первом подразделе первого раздела представлена технологическая схема получения частично-стабилизированного  $ZrO_2$  методом соосаждения: подготовка растворов, смешение, сушка, термообработка, механоактивация, формование, спекание.

Во втором подразделе описывается проведение исследований микроструктуры порошков  $ZrO_2$ , полученных как из оксихлорида, так и из оксинитрата циркония (рис. 1). Порошки, полученные из

хлоридов, состояли из более крупных, но рыхлых агрегатов. После механоактивации (МА) рыхлые агрегаты были частично разбиты, при этом они стали более плотными, дополнительное введение полиакриламида (ПАМ) в соотношении ПАМ/ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  как 80/100, также препятствовало агрегации порошков. Испытания спекания полученных материалов показали, что измельченные порошки, полученные из хлоридов, более активные – интенсивная усадка начиналась при меньших температурах (образцы характеризовались большей плотностью). Поэтому в дальнейшем в работе использовали более активные к спеканию порошки, синтезированные из оксихлорида циркония с ПАМ.

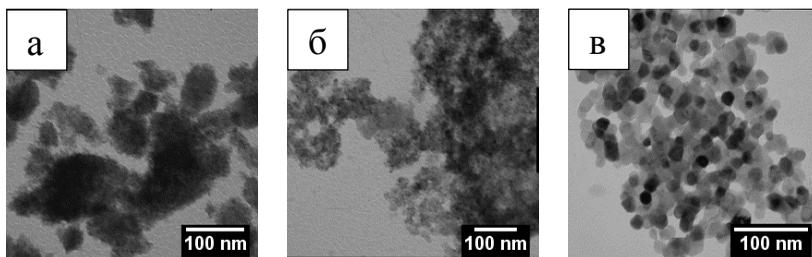


Рис. 1 ТЭМ-изображения порошков  $ZrO_2$ , полученных: (а) из нитратов циркония, (б) хлоридов циркония без МА и (в) хлоридов циркония с ПАМ и МА. Увеличение 80000х.

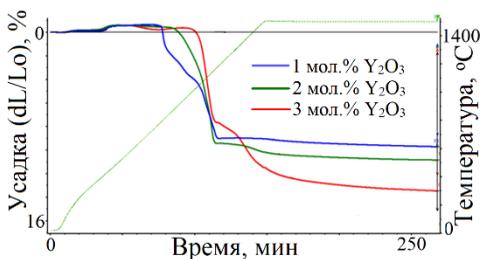
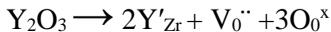


Рис. 2 Кривые усадки керамики, содержащей разное количество стабилизирующей добавки, при 1450 °С.

В третьем подразделе описывается исследование влияния содержания количества стабилизирующей добавки  $Y_2O_3$  (1-3 мол. %) на процесс усадки (рис. 2) и площадь удельной поверхности. Площадь удельной поверхности порошков, содержащих различное количество стабилизирующей добавки  $Y_2O_3$ , варьировалась от 36,4 до 51  $m^2/g$ .

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



В четвертом подразделе описано влияние термического старения на фазовый состав и дисперсность образцов.

При старении при 330 °С на начальном этапе обнаружено остаточное присутствие продуктов реакции в порошках – хлорида аммония. Это подтверждается результатами РФА (рис. 3а) – наличием характерных для NH<sub>4</sub>Cl основных пиков в области 2Θ – 23° и 33°. Количество NH<sub>4</sub>Cl снижается к 5 часам выдержки и затем при увеличении времени старения полностью исчезает, что связано с низкой температурой разложения данной соли – около 180 °С. В процессе старения происходит постепенная кристаллизация осадка, что выражается в образовании и увеличении интенсивности гало в области 2Θ около 30°, что соответствует образованию t-ZrO<sub>2</sub>. Старение при 400 °С проходило более интенсивно (рис. 3б). К 100 часам сформировался более закристаллизованный порошок ZrO<sub>2</sub>, что выражается в формировании более интенсивного пика в области угла 30° (2Θ) вместо гало, наблюдаемого для порошка, термообработанного при 330 °С.

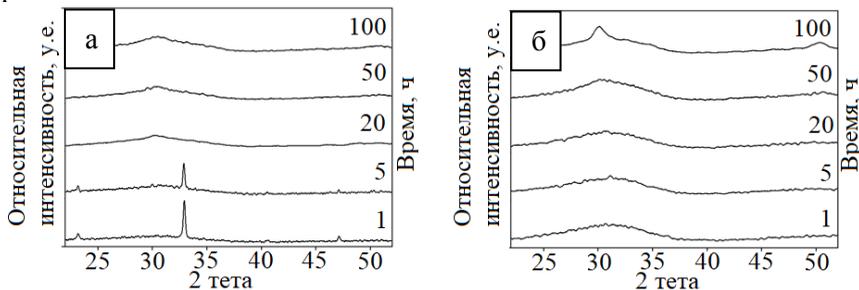


Рис. 3 Дифрактограммы порошков, термически состаренных при, а - 330 °С, б - 400 °С.

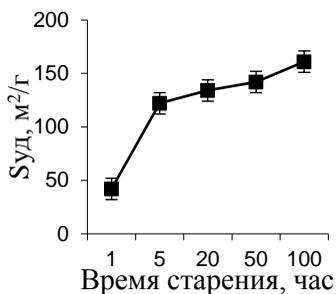


Рис. 4 Влияние времени старения при 400 °С на удельную поверхность образца.

В области 52° (2 $\theta$ ) при 400 °С происходит формирование гало, также характерного для тетрагональной модификации. Можно также отметить отсутствие NH<sub>4</sub>Cl в материале уже в первые часы термообработки. В результате старения дисперсность порошков увеличивается от 41 до 161 м<sup>2</sup>/г (рис. 4). Это явление можно объяснить кристаллизацией рентгеноаморфных частиц с образованием из них нанодисперсных кристаллов, что подтверждается результатами РФА (рис. 3б). 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.

В пятом подразделе описано исследование влияния механоактивации (МА) на процесс спекания, площадь удельной поверхности и фазовый состав порошков диоксида циркония.

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. Исследование методом РФА показало, что после МА порошки становились более закристаллизованными (рис. 5).

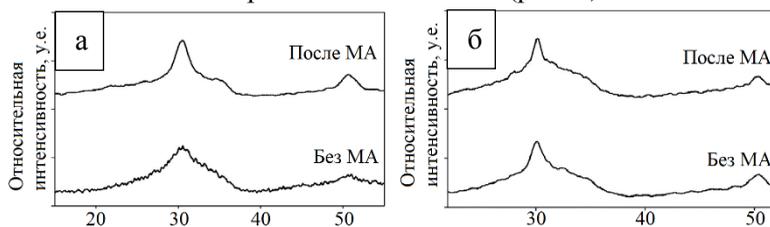


Рис. 5 Дифрактограммы, иллюстрирующие влияние МА на фазовый состав порошков после термического старения: а) при 330 °С и б) при 400 °С в течение 100 часов.

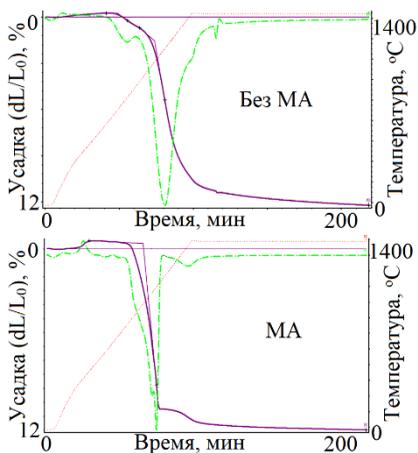


Рис. 6 Влияние МА на процесс усадки при 1450 °С.

С целью исследования влияния МА на спекание образцов проводили дилатометрические исследования. Образцы после МА имеют большую скорость усадки. Так, порошки после МА имеют интенсивную усадку в интервале 900 – 1300 °С, а порошки без МА имеют интенсивную усадку в большем интервале 800 – 1500 °С. Это подтверждает большую активность к спеканию порошков, прошедших операцию МА (рис. 6).

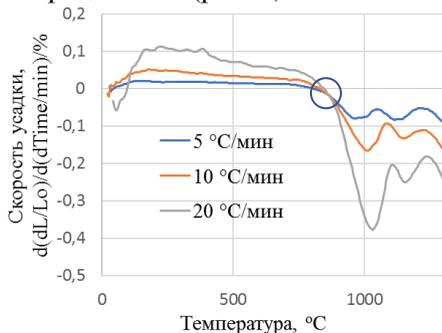


Рис. 7 Изменение скорости усадки при разных скоростях нагрева.

производили по данным дилатометрических исследований образцов,

Это выразалось в уменьшении ширины основного пика в области угла  $2\Theta - 30^\circ$ , а также в увеличении его интенсивности, что особенно выражено для порошков после старения при 330 °С (рис. 5а). Изменения на дифрактограммах для порошков после старения на 400 °С менее заметны (рис. 5б). 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

В шестом подразделе производился расчет энергии активации для наиболее интересных материалов – порошок, полученный в процессе осаждения с использованием карбоната аммония - СК-2, характеризующийся низкой температурой спекания – 1330 °С, и второй материал, полученный также осаждением, но с использованием дополнительной технологической операции – МА. Расчет энергии активации

прошедших усадку при 5, 10 и 20 °С/мин до 1350 °С (рис. 7). Методика расчета описана в главе 2. Были выбраны экспериментальные точки на кривых от начала интенсивной усадки (отмечено окружностью) до наибольшей скорости усадки. Известно (Matsui K. J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91.P. 2534-2539), 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 10 равных частей. Первые четыре участка, ближайшие к месту пересечения кривых, соответственно 10, 20, 30, и 40 % длины исследуемого отрезка, были отмечены точками 1, 2, 3, 4. По выбранным точкам построены графики в следующих системах координат: первый - в зависимости от уплотнения -  $\ln(T^*C^*(dp/dT)) - 1000/T$ , К, позволяющий рассчитать истинную энергию активации  $Q_n = R \cdot tg$ ; второй - в зависимости от скорости усадки -  $\ln(T(dL/L_0)/dT) - 1000/T$ , К, позволяющий рассчитать кажущуюся энергию активации  $Q_k = R \cdot tg$ . Исходя из тангенса угла наклона линий трендов, результаты расчета показали:

- для  $Q_n$  для разных скоростей усадки составляла 177, 194 и 226 кДж/мол – среднее значение 200 кДж/мол;

- для  $Q_k$  для разных скоростей усадки составляла 219, 250, 332 кДж/мол – среднее значение 267 кДж/мол.

Таким образом, степенной показатель уравнения спекания  $n = 200/267=0,75$ . 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 при сочетании вязкого течения и объемной диффузии.

В седьмом подразделе представлены микроструктура и фазовый состав спеченной керамики  $ZrO_2$  с 3 мол.%  $Y_2O_3$ , полученной в результате использования нанодисперсных активных с спеканию порошков. Керамика характеризовалась мелкокристаллической структурой с размером кристаллов 100-200 нм (рис. 8) и основной фазой  $t-ZrO_2$  (рис. 9) при температуре спекания 1420 °С. Данный материал характеризовался высокой прочностью при изгибе до 800 МПа и отсутствием открытой пористости.

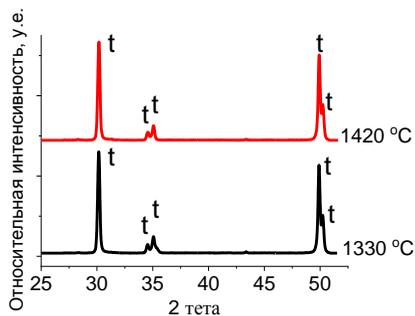
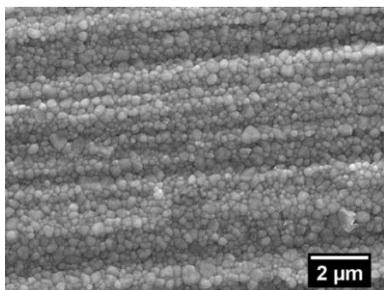


Рис. 8 Микроструктура спеченной керамики  $ZrO_2$  с 3 мол.%  $Y_2O_3$ . Рис. 9 Рентгенограмма спеченной керамики на  $1420\text{ }^\circ\text{C}$  и  $1330\text{ }^\circ\text{C}$ .

Во втором разделе третьей главы описывается получение низкотемпературных материалов за счет введения добавок, образующих расплавы (жидкофазное спекание). В качестве добавки использовали состав на основе силиката натрия с температурой плавления около  $1170\text{ }^\circ\text{C}$  (по диаграмме состояния). Добавку вводили в прокаленный порошок в количестве 5 масс.%. После введения добавки порошки сушили и формовали в виде параллелепипедов. Полученные образцы обжигали в силитовой печи на воздухе при температурах  $1150$ ,  $1250$ ,  $1330\text{ }^\circ\text{C}$ . В результате были получены плотные образцы с открытой пористостью менее одного процента. Образцы характеризовались мелкокристаллической структурой (рис. 10).

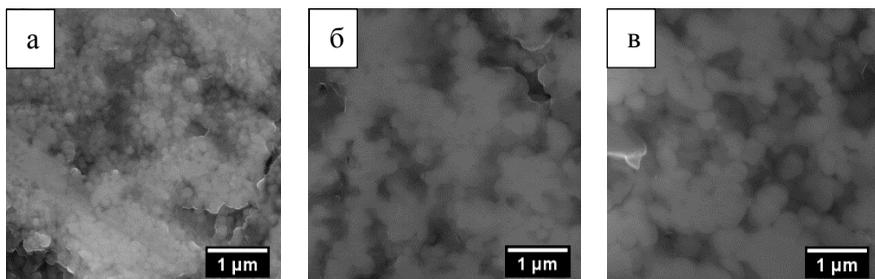


Рис. 10 РЭМ-изображение микроструктуры образцов после обжига при: а)  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , б)  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , в)  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ .

После обжига при 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. Низкую прочность можно объяснить наличием низкопрочной моноклинной модификации, количество которой увеличивается по мере роста температуры. Так, при 1150 °С количество  $m\text{-ZrO}_2$  составляет около 50 масс.%, а при 1400 °С увеличивается до 70 масс.% (рис.11а). В результате введения 3 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , материалы содержали большее количество тетрагональной фазы (рис. 11б). Прочность материала возросла до 610 МПа, а трещиностойкость ( $K_{Ic}$ ) достигла значений  $8,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Материал характеризовался однородной беспористой микроструктурой со средним размером кристаллов 100-200 нм (рис. 12).

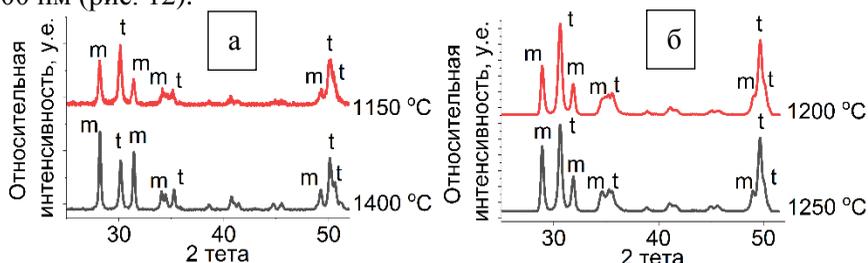


Рис. 11 Дифрактограммы спеченных образцов, содержащих а) 2 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , б) 3 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

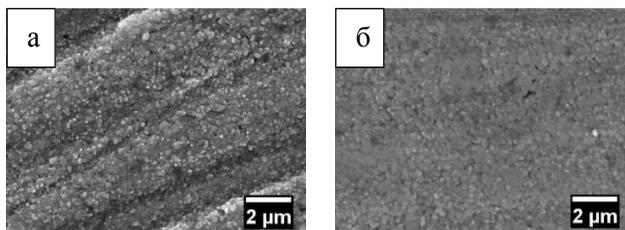


Рис. 12 Микроструктура спеченных образцов, содержащих  $\text{Y}_2\text{O}_3$  3 мол. %, где а – 1200 °С, б – 1250 °С.

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.

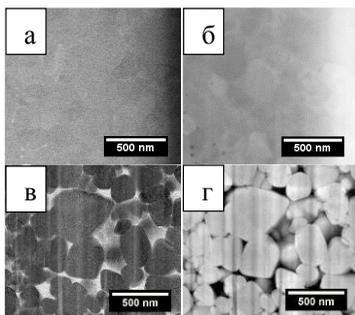


Рис. 13 Z-контраст. Изображение керамики, где а – BF без добавки, б – HAADF без добавки, в – BF с добавкой, г – HAADF с добавкой.

Для определения распределения добавки  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  в межзеренном пространстве применялся просвечивающий электронный микроскоп высокого разрешения (ПЭМ ВР). Изображения были получены методом Z-контраста при съемке на разные углы детектором кольцевой формы (BF – светлопольный детектор, HAADF – темнопольный детектор). В данном случае изображение формируется некогерентными электронами, в отличие от тех изображений, которые получают 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.

Таким образом, в образцах, содержащих жидкую фазу, присутствует дифракционный контраст, помимо кристаллов керамики  $\text{ZrO}_2$ , в межзеренном пространстве обнаружена вторая фаза, состоящая из легких элементов, что свидетельствует о распределении добавки (рис.13).

В третьем разделе третьей главы работы описаны синтез и исследование влияния добавок оксида ниобия и на основе ниобатов щелочных металлов на спекание и свойства керамики  $\text{ZrO}_2$ .

Оксид ниобия получали методом окисления ниобия на воздухе при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Введение добавки в порошок  $\text{ZrO}_2$  проводился в планетарной мельнице 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. У спеченных образцов, содержащих оксид ниобия, наблюдается образование новой фазы  $Zr_6Nb_2O_{17}$  по границам зерен  $ZrO_2$ , препятствующей росту кристаллов. Размер зерен  $ZrO_2$  после введения  $Nb_2O_5$  снижается с 6 до 2 мкм (рис. 14). Следующим этапом было получение добавок на основе ниобатов щелочных металлов – лития, натрия и калия, образующих расплавы ( $LiNbO_3$  - 1270 °С,  $NaNbO_3$  - 1446 °С,  $KNbO_3$  - 1039 °С).

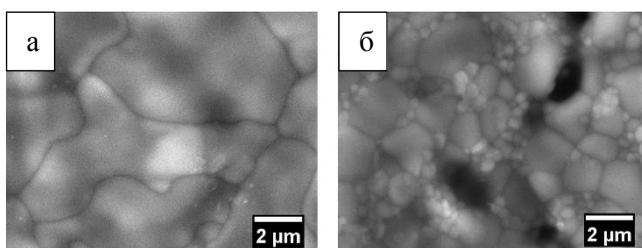
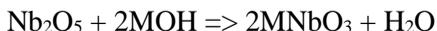


Рис. 14 РЭМ-изображения микроструктуры керамики после обжига при 1550 °С, где а –  $ZrO_2$  с 3 мол. %  $Y_2O_3$ ; б –  $ZrO_2$  с 3 мол. %  $Y_2O_3$  и 5 мол. %  $Nb_2O_5$ .

Добавки получали из оксида ниобия (V) в соответствии с реакцией:



где М – Li, Na, K.

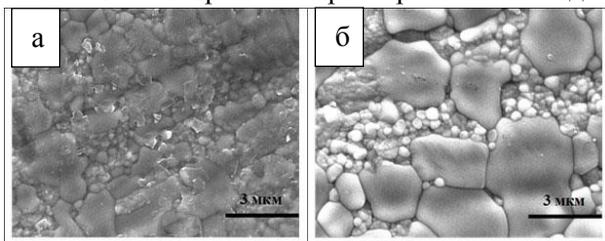
Далее добавки вводились в порошок диоксида циркония посредством смешения в планетарной мельнице. Количество добавок варьировали от 0,5 до 5 масс.%.

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.

В синтезированный порошок  $ZrO_2$ , содержащий различное количество стабилизирующей добавки –  $Y_2O_3$  - 3, 6 и 9 мол.%, вводили добавку соответствующего ниобата щелочного металла в количестве до 5 масс.%.

Введение ниобатов приводило к увеличению температуры спекания по сравнению с материалами, содержащими силикаты щелочных металлов. Материалы, содержащие добавки на основе ниобата натрия и лития, спекались при температуре 1350-1500 °С. 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.%  $Y_2O_3$ , 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  $NaNbO_3$ , спекались при 1500 °С и имели

Рис. 15 РЭМ-изображения микроструктуры керамических образцов, спеченных при 1400 °С и 1500 °С, где материалы содержат добавки на основе ниобата лития (а), на

более крупнокристаллическую структуру по сравнению с материалами, содержащими добавку  $LiNbO_3$ . Можно выделить 2 фракции кристаллов: мелкую (0,2-0,3 мкм) и крупную (1-5 мкм) (рис. 15). 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. РФА показал, что материалы, содержащие ниобат лития, состояли в основном из

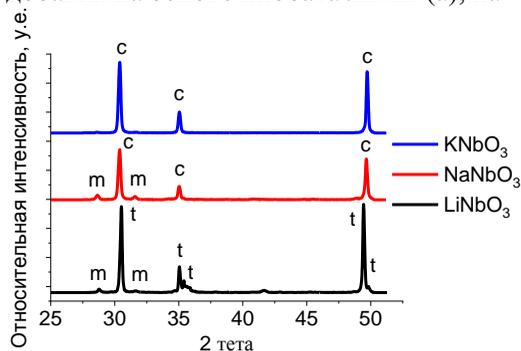


Рис. 16 Дифрактограммы керамики, содержащей жидкофазаобразующие добавки ниобатов щелочных металлов при 1500 °С.

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. 16).

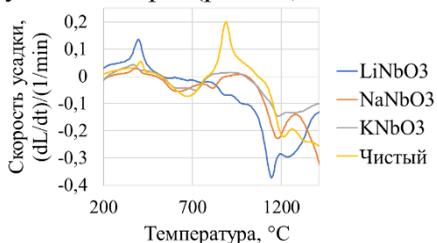


Рис. 17 Скорость усадки керамики, содержащей жидкофазообразующие добавки ниобатов щелочных металлов.

Дилатометрические исследования показали влияние добавок на процесс спекания. Так, образцы керамики, содержащие добавку LiNbO<sub>3</sub>, имели интервал наиболее активного спекания при температуре от 600 до 1145 °C, NaNbO<sub>3</sub> – от 1000 до 1184 °C, KNbO<sub>3</sub> – от 1000 до 1194 °C, Контроль – от 1075 до 1215 °C. Таким образом, наилучшие

показатели были у материалов, содержащих добавку ниобата лития, т.к. его температура плавления ниже, чем у ниобата натрия (рис. 17).

Проводилось исследование влияния комплексных добавок, интенсифицирующих процесс спекания путем образования дефектов в кристаллической решетке. Введение Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволило значительно снизить температуру спекания до 1200 – 1250 °C. Керамика обладала однородной микроструктурой с размером до 100 нм (1200 °C), 100-200 нм (1250 °C) (рис. 18).

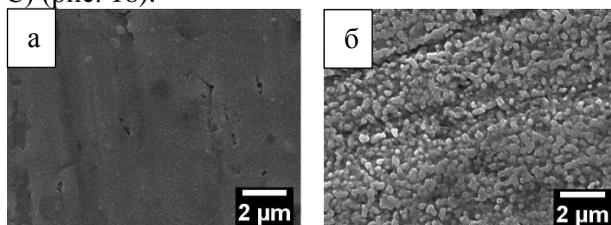


Рис. 18 Микроструктура с 3 мол. % стабилизирующей добавки керамики ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Li<sub>2</sub>O - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а - 1200 °C, б - 1250 °C.

По результатам пористости и прочности наилучшие показатели были у керамики состава ZrO<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Li<sub>2</sub>O - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и составляли до 346 МПа прочности на изгиб с открытой пористостью 0,3%.

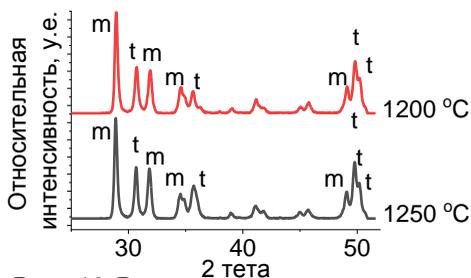


Рис. 19 Рентгенограмма керамики состава  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Nb_2O_5 - Li_2O - Fe_2O_3$ , при различной температуре.

По результатам РФА было обнаружено значительное количество моноклинной фазы у материалов с добавками. Таким образом, данные добавки помимо внесения дефектов, дестабилизируют фазовый состав керамики (рис. 19). Для улучшения прочностных свойств необходимо большее количество стабилизирующей добавки  $Y_2O_3$ .

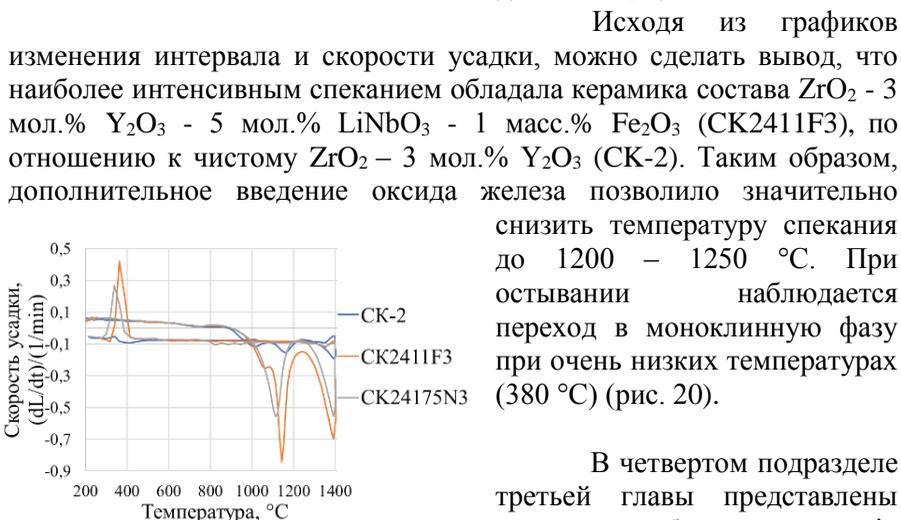


Рис. 20 Скорость усадки керамики, содержащей жидкофазообразующие добавки ниобатов щелочных металлов и оксидов, образующих дефекты в кристаллической решетке.

Исходя из графиков изменения интервала и скорости усадки, можно сделать вывод, что наиболее интенсивным спеканием обладала керамика состава  $ZrO_2 - 3$  мол.%  $Y_2O_3 - 5$  мол.%  $LiNbO_3 - 1$  масс.%  $Fe_2O_3$  (СК2411F3), по отношению к чистому  $ZrO_2 - 3$  мол.%  $Y_2O_3$  (СК-2). Таким образом, дополнительное введение оксида железа позволило значительно снизить температуру спекания до 1200 – 1250 °С. При остывании наблюдается переход в моноклинную фазу при очень низких температурах (380 °С) (рис. 20).

В четвертом подразделе третьей главы представлены результаты биоиспытаний *in vitro*. Разработанные составы продемонстрировали цитосовместимость, т.е. отсутствие токсичности и наличие умеренных матричных свойств поверхности исходя из увеличения популяции клеток ввиду увеличения оптической плотности формазана (табл.1). Таким образом, представляется целесообразным проведение дальнейших медико-биологических

доклинических исследований образцов керамики с перспективным применением в качестве имплантов, замещающих дефекты костной ткани.

Табл. 1 Изменение оптической плотности раствора формазана в зависимости от состава порошков.

П/н	Состав материалов	Оптическая плотность раствора формазана и остеосаркомы человека MG-63 при вживлении их на полистироле и других материалах в динамике		
		1 сут	4 сут	6 сут
Контроль (Полистирол)		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).				

## 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  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ , на микроструктуру и фазовый состав материалов  $\text{ZrO}_2$ , содержащих  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Показано, что  $\text{LiNbO}_3$  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  $\text{ZrO}_2$  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.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Смирнов В. В., Крылов, А. И., **Смирнов, С. В.**, Гольдберг, М. А., Антонова, О. С., Шворнева, Л. И., Баринов, С. М. Исследование жидкофазного спекания материалов на основе диоксида циркония, содержащего оксид алюминия //Материаловедение. – 2016. – №. 6. – С. 46-48. Smirnov V.V., Krylov A.I., **Smirnov S.V.**, Goldberg M.A., Antonova O.S., Shvorneva L.I., Barinov S.M. Study of liquid-phase

sintering of materials based on zirconium dioxide containing alumina //Inorganic Materials: Applied Research. - 2017. – V. 8. – №. 1. – pp. 81-83.

2. Смирнов В. В., Крылов А. И., **Смирнов С. В.**, Гольдберг М. А., Антонова О. С., Оболкина Т. О., Шворнева Л.И., Баринов С. М. Формирование микроструктуры и фазового состава при спекании материалов на основе системы фторгидроксиапатит-диоксид циркония-оксид алюминия //Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – №. 9. – С. 1001-1007. Smirnov V.V., Krylov A.I., **Smirnov S.V.**, Goldberg M.A., Antonova O.S., Kochanov G.P., Barinov S.M. Sintering and microstructure of materials based on the fluorohydroxyapatite–ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system //Inorganic Materials. – 2016. – V. 52. – №. 10. – pp. 1025-1030.

3. Смирнов В.В., Оболкина Т.О., Крылов А.И., **Смирнов С.В.**, Гольдберг М.А., Антонова О.С., Титов Д.Д., Баринов С.М. Спекание и свойства керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония, содержащей оксиды алюминия и железа //Материаловедение. 2017. №7. – С. 45-48. Smirnov V.V., Obolkina T.O., Krylov A.I., **Smirnov S.V.**, Gol'dberg M.A., Antonova O.S., Titov D.D., and Barinov S.M. Agglomeration and Properties of Ceramics Based on Partially Stabilized Zirconium Dioxide Containing Oxides of Aluminum and Iron //Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – V. 9. – №. 1. – pp. 121-124.

4. 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 //Перспективные материалы, 2018, № 5, с. 60 – 65.

5. Смирнов В. В., **Смирнов С. В.**, Оболкина Т. О., Антонова О. С., Гольдберг М. А., Баринов С.М. Влияние оксида марганца на спекание и свойства эвтектической керамики системы ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> //Доклады Академии наук. 2019. – Т. 486. – №. 6. – С. 675-679. Smirnov V.V. **Smirnov S.V.**, Obolkina T.O., Antonova O.S., Goldberg M.A., Barinov, S.M. The Influence of Manganese Oxide on the Sintering and Properties of the Eutectic Ceramics of the ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System //Doklady Chem. 2019. – V. 486. – №. 2. – pp. 160-163.

6. Смирнов В.В., Гольдберг М.А., Крылов А.И., **Смирнов С.В.**, Антонова О.С., Тютюкова Ю.Б., Подзорова Л.И., Баринов С.М., Коновалов А.А. Композиционные материалы в системе диоксид циркония-трёхкальциевый фосфат для костных имплантатов //

Доклады Академии наук. 2019. – Т. 483. – №. 1. – С. 57-61. Smirnov V.V., Goldberg M.A., Krylov A.I., **Smirnov S.V.**, Antonova O.S., Tyut'kova Yu.B., Kononov A.A., Podzorova L.I., Barinov S.M. Composite Materials in the Zirconia–Tricalcium Phosphate System for Bone Implants //Doklady Chem. 2018. – V. 483. – №. 1. – pp. 275-278.

7. Смирнов В.В., **Смирнов С.В.**, Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Баринов С.М. Влияние добавки ниобата натрия на спекание и свойства диоксидциркониевой керамики //Доклады Академии наук. - 2019. - Т. 486. - №1. - С. 57-60. Smirnov V.V. **Smirnov S.V.**, Obolkina T.O., Goldberg M.A., Antonova O.S., Barinov S.M. Influence of the Sodium Niobate Addition on the Sintering and Properties of Zirconia Ceramics //Doklady Chem. 2019. – V. 486. – №. 1. – pp. 141-143.

8. Смирнов В.В., **Смирнов С.В.**, Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Овчинникова О.А., Баринов С.М. Влияние силиката натрия на спекание и свойства диоксидциркониевой керамики //Доклады Академии наук. - 2019. - Т. 488. - №1. - С. 36-39. Smirnov V.V., **Smirnov S.V.**, Obolkina T.O., Antonova O.S., Gol'dberg M.A., Khairutdinova D.R., Ovchinnikova O.A., Barinov S.M. Effect of Sodium Silicate on the Sintering and Properties of Zirconia Ceramics //Doklady Chem. 2019. – V. 488. – №. 1. – pp. 239-241.

9. Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Смирнов В.В., **Смирнов С.В.**, Титов Д.Д., Коновалов А.А., Кудрявцев Е.А., Антонова О. С., Баринов С.М., Комлев В.С. Интенсификация спекания и упрочнение керамических материалов  $ZrO_2-Al_2O_3$  введением оксида Fe //Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56. – №. 2. – С. 192-199. Obolkina T.O., Goldberg M.A., Smirnov V.V., **Smirnov S.V.**, Titov D.D., Kononov A.A., Kudryavtsev E.A., Antonova O.S., Barinov S.M., and Komlev V.S. Increasing the Sintering Rate and Strength of  $ZrO_2-Al_2O_3$  Ceramic Materials by Iron Oxide Additions // Inorganic Materials. – 2020. – V. 56. – №. 2. – pp. 192-199.

10. Смирнов В.В., **Смирнов С.В.**, Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Хайрутдинова Д.Р., Баринов С.М. Спекание и свойства композиционных  $ZrO_2-Al_2O_3$ -материалов с добавками, образующими расплавы на основе силиката натрия// Материаловедение. 2019. – №6. – С. 32-36.

## ПАТЕНТЫ

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.**

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.

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.

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.

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