

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Кузьмин Руслан Изатович

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ  
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ  
СПОСОБОВ СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ ДИОКСИДА  
ЦИРКОНИЯ**

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель  
кандидат технических наук,  
доцент Веселов Сергей Викторович

Новосибирск – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	6
ГЛАВА 1 РОЛЬ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ ФАЗЫ $t\text{-ZrO}_2$ В ФОРМИРОВАНИИ КОМПЛЕКСА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ (литературный обзор).....	16
1.1 Развитие исследований керамических материалов на основе диоксида циркония .....	18
1.2 Механизм трансформационного упрочнения .....	22
1.3 Изменение фазового состава керамических материалов, содержащих диоксид циркония .....	24
1.3.1 Легирование диоксида циркония элементами, образующими твердые растворы замещения.....	29
1.3.2 Стабилизация тетрагонального диоксида циркония за счет эффекта жесткой матрицы.....	34
1.3.3 Влияние размера частиц на фазовый состав порошков диоксида циркония.....	35
1.4 Связь механизмов стабилизации фазы $t\text{-ZrO}_2$ с механическими свойствами керамических материалов на основе диоксида циркония .....	41
1.4.1 Влияние метастабильности $t$ -фазы на механические свойства $ZrO_2$ -керамики.....	41
1.5 Низкотемпературная деградация диоксида циркония .....	53
1.6 Композиционные керамические материалы на основе диоксида циркония .....	59
Выводы по 1 главе .....	70
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	73
2.1 Материалы, используемые для проведения исследований .....	73
2.2 Получение композиционных материалов.....	74
2.3 Диспергирование водных суспензий порошков .....	75
2.4 Гранулирование и прессование порошков .....	76

2.5	Дилатометрические исследования .....	77
2.6	Спекание материалов.....	77
2.7	Оценка плотности и линейной усадки материалов .....	79
2.8	Механические испытания полученных материалов.....	80
2.9	Электронномикроскопические исследования.....	82
2.10	Рентгенофазовый анализ .....	82
2.11	Синхронный термический анализ материалов .....	83
2.12	Компьютерная томография.....	84
2.13	Определение стойкости исследуемых материалов к низкотемпературной деградации .....	84
<b>ГЛАВА 3 МОДИФИКАЦИИ НЕЛЕГИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКАХ.....</b>		
<b>85</b>		
3.1	Влияние стадии отмывки продуктов осаждения из водных растворов оксихлорида циркония на формирование диоксида циркония.....	85
3.2	Формирование фазового состава диоксида циркония при термической обработке синтезированных порошков.....	94
3.2.1	Влияние условий осаждения и способов обработки продуктов осаждения на фазовый состав термически обработанных порошков.....	97
3.2.2	Эволюция фазового состава синтезированного диоксида циркония при нагреве и охлаждении порошковых проб.....	110
Выводы по 3 главе .....		114
<b>ГЛАВА 4 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>		
<b>118</b>		
4.1	Влияние способов стабилизации $t\text{-ZrO}_2$ на структуру и механические свойства алюмоциркониевой керамики .....	118
4.1.1	Анализ микроструктуры всех серий экспериментальных образцов ...	120
4.1.2	Роль алюмооксидной матрицы и легирования в формировании фазового состава $ZrO_2$ -составляющей алюмоциркониевой керамики .....	128
4.1.3	Анализ влияния фазового состава $ZrO_2$ -составляющей на комплекс механических свойств алюмоциркониевой керамики.....	139

4.2 Низкотемпературная деградация диоксида циркония в алюмоциркониевой керамике .....	147
Выводы по 4 главе .....	159
ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	163
5.1 Использование результатов диссертационного исследования при изготовлении высокопрочной алюмоциркониевой керамики для элементов эндопротезов тазобедренного и коленного суставов.....	163
5.2 Применение результатов диссертационной работы в машиностроительном производстве.....	170
5.2.1 Повышение износостойкости рабочих поверхностей штоков плунжерных насосов.....	170
5.2.2 Применение результатов исследований для разработки режущей керамики.....	172
5.3 Применение результатов работы в учебном процессе.....	173
Выводы по 5 главе .....	174
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	176
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	180
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	181
Приложение «А» Акт промышленного внедрения результатов научно-исследовательской работы .....	215
Приложение «Б» Патент на полезную модель «Эндопротез коленного сустава»	217
Приложение «В» Патент на полезную модель «Керамический композиционный материал» .....	219
Приложение «Г» Акт промышленного внедрения результатов научно-исследовательской работы .....	221
Приложение «Д» Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы в АО «Геологика».....	222
Приложение «Е» Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы в ООО «Гло-Бел лаб».....	223

Приложение «Ж» Патент на изобретение «Способ получения композиционного материала на основе $Al_2O_3-TiCN$ ».....	225
Приложение «З» Патент на изобретение «Способ получения высокоплотного композиционного материала на основе $Al_2O_3-TiCN$ ».....	227
Приложение «И» Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе .....	229

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Разработка оксидных керамических материалов с высоким комплексом механических свойств является одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения. Среди известных керамических материалов особое место занимают керамики, созданные на основе системы  $Al_2O_3-ZrO_2$ . Обладая высоким комплексом механических и функциональных свойств (пределом прочности, твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, жаростойкостью и биоинертностью), алюмоциркониевые керамики выступают в качестве наиболее значимых материалов, используемых для изготовления изделий, эксплуатирующихся в тяжелых условиях внешнего нагружения.

Комплекс важнейших проблем, решаемых при разработке конструкционной алюмоциркониевой керамики, связан с необходимостью обеспечения высоких уровней как трещиностойкости, так и прочности материалов. Поиски эффективных подходов к повышению механических свойств и разработке рациональных составов алюмоциркониевых керамик материаловедцами проводятся до сих пор. Обусловлено это постоянным ростом требований, предъявляемых к керамическим материалам.

Экспериментально установлено, что механические свойства спеченной  $Al_2O_3-ZrO_2$  керамики, в том числе и трещиностойкость, в значительной степени определяются кристаллическим строением  $ZrO_2$ -составляющей. Основные механизмы повышения трещиностойкости алюмоциркониевой керамики связаны с явлением полиморфного превращения  $ZrO_2$ -составляющей в поле растягивающих напряжений, формирующихся в окрестностях трещины. Для проявления отмеченного эффекта необходимо формировать поликристаллическую структуру алюмоциркониевой керамики с включениями метастабильного диоксида циркония тетрагональной модификации, равномерно распределенными в объеме материала.

Наиболее часто с целью сохранения при комнатной температуре тетрагонального диоксида циркония используют добавки различных оксидов металлов.

Механизмы стабилизации тетрагональной модификации  $ZrO_2$ -соединения, основанные на формировании твердых растворов с оксидами металлов, на сегодняшний день изучены достаточно полно. При этом в литературе наблюдается широкий разброс данных по вопросу сохранения при комнатной температуре фазы  $t-ZrO_2$ , не содержащей стабилизирующих добавок. В первую очередь это проявляется при анализе публикаций, связанных с синтезом порошков нестабилизированного диоксида циркония. Вместе с тем операция синтеза  $ZrO_2$ -порошков является одной из важнейших стадий изготовления  $Al_2O_3-ZrO_2$  керамик с высоким уровнем механических свойств. Отмеченные обстоятельства обуславливают необходимость дополнительного изучения факторов, ответственных за формирование как фазового состава порошков нелегированного  $ZrO_2$ , так и механических свойств алюмоциркониевых керамических материалов, содержащих такие порошки.

Другая актуальная научно-техническая проблема, проявляющаяся при разработке новых материалов, связана с зависимостью свойств керамики от технологических дефектов. В частности, разброс опубликованных в литературе данных не позволяет однозначно оценить роль фазовой стабилизации  $ZrO_2$ -составляющей в формировании комплекса механических свойств алюмоциркониевой керамики, получаемой по технологии прессования с последующим свободным спеканием.

При выполнении диссертационной работы был проведен комплекс исследований, направленных на выявление закономерностей формирования фазового состава порошков диоксида циркония, не содержащего оксидов-стабилизаторов. Также изучена роль способов фазовой стабилизации  $ZrO_2$ -составляющей в формировании структуры и комплекса механических свойств алюмоциркониевой керамики.

Результаты исследований, представленных в диссертационной работе, выполнены в Новосибирском государственном техническом университете при реализации проектов:

- 1) комплексного проекта в рамках Постановления Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 г. «Разработка технологии производства керамики и керамических композитов для нового поколения изделий медицинского назначения, замещаю-

щих металлоимплантаты» (договор № 02.G25.31.0060 от 12.02.2013 г.);

2) комплексного проекта в рамках Постановления Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 г. «Разработка технологии импортозамещающего производства эндопротеза коленного сустава с суставными поверхностями, выполненными на основе биостабильного керамического матрикса» (договор № 02.G25.31.0144 от 01.12.2015 г.);

3) проекта, поддержанного программой «Национальная технологическая инициатива», «Разработка передовых керамических материалов для импортозамещающего производства сменных многогранных режущих пластин» (Государственное задание № 11.12037.2018/11.12 от 02.03.2018 г.).

### **Степень разработанности темы исследования**

Исследованиями диоксидциркониевой керамики, а также композиционных материалов, упрочненных диоксидом циркония, занимаются отечественные и зарубежные специалисты из многих университетов и научных организаций. В число российских организаций, проводящих обширные научные исследования в этом направлении, входят ФГАОУ ВО НИ ТПУ, ФГБУН ИФПМ СО РАН, ФГБОУ ВО НИ ПНИПУ, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, ФГБУН ИХТТМ СО РАН, ФГБОУ ВО ТГУ им. Г.Р. Державина. Глубокий анализ проблем в области повышения прочности и трещиностойкости алюмоциркониевой керамики проведен О. Л. Хасановым, Е. С. Лукиным, Л. И. Подзоровой, Ю. И. Головиным, С. Н. Кульковым, Н. Л. Савченко, *F. F. Lange, P. F. Becher, N. Claussen, J. Chevalier, R. Stevens, J. Wang, K. Tsukuma* с коллегами и др.

С использованием результатов исследований, доведенных до промышленной реализации, получены диоксидциркониевая и алюмоциркониевая керамики с высоким уровнем трещиностойкости, обусловленным развитием процессов трансформационного преобразования структуры. Учитывая перспективы использования высокопрочных керамик в качестве материалов конструкционного назначения, получение дополнительной информации о формировании метастабильной структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов имеет важное значение.



## Цели и задачи исследования

**Цель диссертационной работы:** выявить закономерности формирования метастабильной фазы  $t\text{-ZrO}_2$  в порошках и в спеченной керамике и установить вклад метастабильных включений  $t\text{-ZrO}_2$  в формирование структуры и свойств алюмоциркониевых керамических материалов, полученных методом свободного спекания.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1) изучить влияние параметров процесса синтеза частиц  $ZrO_2$  методом химического осаждения из растворов 8-водного оксихлорида циркония на их кристаллическое строение и дисперсность;

2) методами растровой электронной микроскопии, дифракции рентгеновского и синхротронного рентгеновского излучений изучить особенности формирования структуры свободно спеченных композиционных алюмоциркониевых материалов при реализации различных способов стабилизации фазового состава диоксида циркония;

3) выявить роль механизмов стабилизации диоксида циркония в формировании комплекса механических свойств субмикронных алюмоциркониевых керамических материалов, полученных свободным спеканием;

4) изучить процессы низкотемпературной деградации, развивающиеся в субмикронных алюмоциркониевых керамических материалах, и оценить их влияние на механическую прочность композитов;

5) разработать составы и технические решения по изготовлению алюмоциркониевых керамик, характеризующихся высоким уровнем механических свойств и сопротивлением низкотемпературной деградации.

## Научная новизна

1. Методом химического осаждения из водных растворов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  с использованием изопропилового спирта на различных стадиях синтеза получены порошки нелегированного  $ZrO_2$ . Установлено, что при нагреве аморфных продуктов осаждения кристаллизуется только тетрагональный диоксид циркония  $t\text{-ZrO}_2$ . После термической обработки порошки преимущественно содержат фазу  $ZrO_2$

моноклинной модификации. Фазовые преобразования неравновесного  $t\text{-ZrO}_2$  в  $m\text{-ZrO}_2$  развиваются при охлаждении материала от температуры, значение которой превышает температуру кристаллизации продукта осаждения. Содержание фазы  $m\text{-ZrO}_2$  в синтезированных порошках после термической обработки продуктов осаждения (в диапазоне температур нагрева от 450 до 800 °C) определяется температурой нагрева и скоростью охлаждения материала.

2. Установлено, что использование этилового или изопропилового спиртов для обработки продуктов прямого осаждения из 1 М водных растворов  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  25 %-ным раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  является фактором, способствующим снижению ~ на 50 % размеров агрегатов порошков  $D_{50}$  и  $D_{90}$  по сравнению с обработкой водой. Использование водно-спиртовых растворов  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  для синтеза частиц  $\text{ZrO}_2$  методом осаждения позволяет получать порошки с размерами агрегатов на 60 % меньше, чем при осаждении из водных растворов.

3. Методами дифракции синхротронного рентгеновского излучения и растровой электронной микроскопии выявлены особенности формирования структуры керамики состава 85 об %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15 об %  $\text{ZrO}_2$ , при получении которой в порошковую смесь с целью стабилизации фазы  $t\text{-ZrO}_2$  вводили соединение  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что при свободном спекании компактов в воздушной атмосфере, в структуре керамики такого типа формируются тонкие пластины гексаалюмината церия ( $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ ) длиной до ~ 2 мкм и шириной ~ 0,15 мкм.

4. На основании результатов структурного анализа, прочностных испытаний, а также определения трещиностойкости методом испытания балок с односторонними V-образными боковыми надрезами выявлена роль способов стабилизации тетрагональной фазы  $\text{ZrO}_2$ -составляющей в формировании механических свойств керамических композиций на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных холодным изостатическим прессованием гранулированных распылительной сушкой порошков с последующим свободным спеканием компактов. На примере керамики, в состав которой входит 15 об. %  $\text{ZrO}_2$ , легированный 2 мол. % диоксида церия, доказана высокая эффективность подхода, основанного на комбинировании механизмов стабилизации тетрагональной фазы  $\text{ZrO}_2$ -составляющей (за счет алюмооксидной

матрицы и легирования). Реализация этого подхода обеспечивает рост предела прочности алюмоциркониевой керамики в 2,1 раза, а трещиностойкости на 50 % по сравнению с алюмооксидной керамикой.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Зафиксированная в диссертационной работе последовательность фазовых преобразований, протекающих при термической обработке цирконийсодержащих продуктов химического осаждения (из 1 М водных растворов 8-водного оксихлорида циркония водным раствором аммиака и отмытых водой, этиловым и изопропиловым спиртами), расширяет представления о механизмах формирования и устойчивости метастабильной тетрагональной фазы диоксида циркония.

2. На основании проведенных исследований обоснованы технологические решения, обеспечивающие повышение механических свойств алюмоциркониевых керамических материалов, полученных свободным спеканием.

3. Разработаны составы керамических материалов на основе алюмоциркониевой керамики, а также предложена промышленная технология изготовления керамики биомедицинского назначения. Результаты работы внедрены в производство керамических эндопротезов тазобедренных суставов на предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС», использованы при разработке составов и технологии изготовления режущей керамики (патенты на изобретения *RU2707216C1* и *RU2741032C1*), а также апробированы на производственных площадках АО «Геология» и ООО «Гло-Бел лаб».

4. Разработан новый высокопрочный керамический композиционный материал и предложена технологическая схема его изготовления (патент *RU189195U1*). Материал, полученный в заводских условиях (на производственной площадке АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»), характеризуется комплексом высоких механических свойств: предел прочности при изгибе – 1400–1690 МПа, твердость по Виккерсу 1600 *HV*, трещиностойкость 6,6–8,7 МПа·√м. Указанный уровень механических свойств разработанной керамики позволяет использовать ее для изготовления высоконагруженных элементов эндопротезов коленного сустава.

5. Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете в курсах «Физические методы исследования материалов», «Физические и механические свойства материалов» и «Наноструктурированные керамические материалы».

### **Методология и методы исследования**

Для получения керамических материалов использовали коммерческие субмикронные порошки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (*Almatis CT 3000 SG*),  $m\text{-ZrO}_2$  (ЦрО, ГОСТ 21907-76, в ряде экспериментов с целью стабилизации тетрагональной фазы  $ZrO_2$  в суспензию порошка  $m\text{-ZrO}_2$  вводили 6-водный нитрат церия),  $3Y\text{-ZrO}_2$  (стабилизированный 3 мол. % оксида иттрия, *Stanford Materials*). Порошок высокодисперсного не легированного диоксида циркония получен методом химического осаждения из растворов 8-водного оксихлорида циркония. Технология получения керамических материалов была отработана на современном высокотехнологичном оборудовании в лабораториях НГТУ и масштабирована в серийном производстве в АО НЭВЗ-КЕРАМИКС.

Для деагломерации порошков использовали мельницу *MiniCer (NETZCH)* атриторного типа. Гранулированные пресс-порошки получали методом распылительной сушки водных суспензий в установке *MobileMinor 0,8 (GEA Niro)*. Компактирование материалов проводили методом холодного изостатического прессования на установке типа *AIP3-12-60C (AIP)*. Процесс свободного спекания выполняли в высокотемпературной камерной печи *LHT 02/17 (Nabertherm)*. Процесс горячего изостатического прессования осуществляли на установке *AIP6-30H (AIP)*.

Анализ гравиметрических параметров и тепловых эффектов, сопровождающих структурные изменения при нагреве порошков, проводили методом синхронного термического анализа на установке *STA 7300 (Hitachi)*. Распределение частиц по размерам оценивали методом лазерной дифракции на анализаторе *Bluewave (Microtrac)*. Фазовый состав материалов определяли методом рентгеноструктурного анализа с использованием  $\theta\text{-}\theta$  дифрактометра *ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific)*. Фазы, формирующиеся в образцах, идентифицировали с применением базы данных *ICDD PDF 4+ 2018–20*. Содержание фаз диоксида

циркония определяли по результатам профильного анализа дифрактограмм с использованием программного обеспечения *WinXRD 2.0-6* и *FullProf*, а также полнопрофильного анализа по методу Ритвельда в программе *Maud 2.84*. Дополнительные дифракционные исследования проводили на линии *P07* источника синхротронного излучения *Petra III (DESY, г. Гамбург, Германия)*.

Микроструктурные и фразтографические исследования проводили на сканирующих электронных микроскопах *Carl Zeiss EVO 50* и *Carl Zeiss Merlin*. Размеры структурных составляющих рассчитывали с использованием программного обеспечения *JMicroVision 1.3.3*. Плотность материалов определяли методом гидростатического взвешивания на весах *AND GR-300*, оснащенных комплектом *AD-1653*. Наличие технологических дефектов в объеме образцов выявляли методом компьютерной томографии на установке *GE Nanotom M*. Прочность материалов определяли методом трехточечного изгиба на испытательном комплексе *Instron 3369*. Трещиностойкость оценивали в процессе четырехточечного изгиба образцов по методу *SEVNB* на установке *Instron 3369*. Микротвердость материалов определяли по методу Виккерса на твердомере *402MVD (Wolpert Group)*. Стойкость разработанных материалов к низкотемпературной деградации оценивали в автоклаве при  $134\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении 2 бара с выдержкой от 3 до 45 часов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Использование этилового или изопропилового спиртов для обработки цирконийсодержащих продуктов синтеза (методом осаждения из 1 М водных или водно-спиртовых растворов  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  водным раствором аммиака) оказывает ключевое влияние на фазовый состав порошков  $\text{ZrO}_2$ . При охлаждении осадков, отмытых изопропиловым спиртом и нагретых в воздушной атмосфере до  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , тетрагонально-моноклинное фазовое преобразование начинается в диапазоне от  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  и от  $175\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , соответственно.

2. Введение в оксид алюминия синтезированного нелегированного  $\text{ZrO}_2$  в количестве 10 об. % является эффективным техническим решением, приводящим к повышению механических свойств материала, полученного свободным спеканием. Равномерно распределенные в алюмооксидной матрице включения

$ZrO_2$  способствуют формированию мелкозернистой структуры с 6 об. % метастабильного  $t-ZrO_2$ , обеспечивающей рост предела прочности материала в 1,8 раза и трещиностойкости на 30 % по сравнению с алюмооксидной керамикой.

3. Высокие механические свойства субмикронной керамики состава 85 об. %  $Al_2O_3$  – 15 об. %  $ZrO_2$ , полученной свободным спеканием, обеспечиваются присутствием 10,5 об. % метастабильной фазы  $t-ZrO_2$ . Сохранение тетрагонального  $t-ZrO_2$  обусловлено комбинированием механизмов стабилизации, основанных на влиянии алюмооксидной матрицы и легировании 2 мол. % диоксида церия.

4. При содержании от 20 до 85 об. % оксида алюминия керамики системы  $Al_2O_3$ – $3Y$ - $ZrO_2$  характеризуются высокой стабильностью фазового состава к гидротермальному воздействию при температуре водяного пара 134 °С и давлении 2 бара.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Результаты, полученные в ходе экспериментальных исследований, не противоречат данным, представленным в российской и зарубежной литературе. Достоверность результатов исследований подтверждается применением современного аналитического и испытательного оборудования. Основные результаты и положения работы были представлены на международной конференции «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017 г.); международной научной конференции «Инновации в машиностроении» (Кемерово, 2019 г.); всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2018, 2019 гг.).

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключался в разработке режимов изготовления керамических материалов, синтезе порошков, проведении механических испытаний полученных материалов; проведении структурных исследований; анализе, обобщении и сопоставлении экспериментальных и литературных данных; формулировании выводов по полученным результатам; подготовке материалов исследований к опубликованию.

## **Публикации**

По результатам исследований опубликовано 15 научных работ, из них: 7 статей в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК, 4 статьи в журналах, входящих в базы цитирования *Scopus* и *Web of Science*, 4 публикации в сборниках трудов международных и всероссийских научно-технических конференций. Получены 2 патента на полезные модели и 2 патента на изобретения.

## **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют научной специальности 2.6.17 – Материаловедение (в соответствии с предыдущей редакцией номенклатуры паспорту специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)) в части пунктов:

- «теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий» (п. 1);

- «установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих на границах раздела в гетерогенных структурах» (п. 2);

- «разработка научных основ выбора материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации изделий и конструкций» (п. 3);

- «установление закономерностей и критериев оценки разрушения материалов от действия механических нагрузок и внешней среды» (п. 5).

## **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, 9 приложений. Текст работы изложен на 229 страницах, включая 76 рисунков, 15 таблиц, библиографический список, состоящий из 331 наименования.

# ГЛАВА 1 РОЛЬ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ ФАЗЫ $t\text{-ZrO}_2$ В ФОРМИРОВАНИИ КОМПЛЕКСА МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

(литературный обзор)

Перспективы применения керамических материалов в различных областях промышленного производства обусловлены рядом их преимуществ перед металлическими сплавами. К ним относятся, в частности, высокий уровень твердости и износостойкости, коррозионной стойкости, биоинертность. Благодаря указанным достоинствам, а также высоким показателям механической прочности, отдельные виды технической керамики зарекомендовали себя в качестве наиболее предпочтительных материалов при производстве деталей, находящихся в особых условиях эксплуатации.

В таблице 1.1 приведены свойства материалов, наиболее часто используемых при производстве высокопрочных керамических изделий. Среди указанных материалов особое место занимает керамика из диоксида циркония и композиты на основе оксида алюминия, упрочненного частицами дисперсной фазы  $ZrO_2$ . Объясняется это возможностью изменения в широких диапазонах механических свойств указанных материалов. Например, легирование диоксида циркония оксидом иттрия приводит к двукратному повышению механической прочности спеченной керамики, а легирование диоксидом церия – к существенному увеличению трещиностойкости. В то же время изменение соотношения долей фаз  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  в алюмоциркониевой композиционной керамике дает возможность существенно улучшить комплекс механических свойств.

Следует отметить, что уровень физико-механических характеристик алюмоциркониевых керамических материалов в значительной степени определяется типом кристаллического строения включений диоксида циркония. В данном случае речь идет, в первую очередь, о метастабильности тетрагональной фазы. Учитывая это обстоятельство, особое внимание в диссертационной работе уделялось состоянию  $ZrO_2$ -составляющей исследуемых материалов.



Таблица 1.1 – Свойства материалов, наиболее часто используемых при производстве высокопрочных керамических деталей [1, 2]

Свойство	$Al_2O_3$	$SiC$	$Si_3N_4$	Силаны	$Y-TZP^*$	$Ce-TZP$	$Mg-PSZ^*$	$ZTA^*$	$ATZ^*$
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,9	3,2	3,2	3,2	6,05–6,12		5,75	4,15	5,51
Модуль Юнга, ГПа	380	410	310	300	205	205	205	320	260
Предел прочности при изгибе, МПа	300–580	200–500	300–1000	500–830	1200	600	450–700	700–1200	700–2400
Предел прочности на сжатие, МПа	3000–5000	2000	2000–4000	2000	2000	2000	2000	2500–4000	2000
Трещиностойкость $K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	3–4	3	4–15	5–10	4–8	10–20	3–16	4–8	8–12
Теплопроводность, Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	25,6	84	17	20–25	2	2	1,8	23	3
КТЛР, $\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	8,5	4,3	3,2	3,2	10	8	10	8	9,4

\*  $TZP$  – тетрагональный диоксид циркония,  $PSZ$  – частично стабилизированный диоксид циркония,  $ZTA$  – оксид алюминия, упрочненный диоксидом циркония,  $ATZ$  – диоксид циркония, упрочненный оксидом алюминия

## 1.1 Развитие исследований керамических материалов на основе диоксида циркония

На сегодняшний день наиболее значимые разработки алюмоциркониевых керамических материалов связаны с производством биоимплантатов. Существенный прогресс в этой области обусловлен исследованиями, ориентированными на понимание механизмов упрочнения материалов и направленными на формирование требуемых свойств керамики путем изменения ее структурных составляющих [3–10]. Особо следует отметить достижения крупных компаний-производителей керамических эндопротезов, связанные, в частности, с разработкой технологических процессов производства материалов, в максимальной степени препятствующих формированию дефектов строения. Основные компании-производители высокопрочных керамических материалов представлены в таблице 1.2.

Анализируя результативность научных исследований керамики на основе диоксида циркония и композитов, содержащих включения  $ZrO_2$ , можно выделить два этапа. В 1975 г. в журнале *Nature* была опубликована статья *R. C. Garvie* и др., в которой описан механизм трансформационного упрочнения («*transformation toughening*») диоксида циркония [11]. Изложенные в ней представления возбудили мощную волну интереса специалистов из многих стран мира к детальному изучению этого материала. Следует отметить, что в более ранних работах [12, 13] были отражены результаты исследований, которые можно считать предшественниками, связанными с явлением трансформационного упрочнения. В течение следующих 20 лет появилось множество работ [5, 6, 14–25], посвященных анализу механизма трансформационного упрочнения и изучению его влияния на механические свойства керамических материалов.

Второй временной период интереса исследователей к керамике на основе оксида  $ZrO_2$  тесно связан с эффектом изменения ее фазового состава при температурах эксплуатации до 400 °С. Наиболее ярко отмеченный эффект проявляется в спонтанном изменении фазового состава на поверхности спеченной керамики под действием паров воды и в сопутствующем этому явлению падению механических

Таблица 1.2 – Механические свойства алюмоциркониевых керамических материалов, разработанных зарубежными компаниями

		Производитель	Торговая марка	$\sigma_{изг.}$ , МПа	Твердость	$K_{1C}$ , МПа $\cdot\sqrt{м}$	$Al_2O_3$ , %	$ZrO_2$ , %	Добавки	Ист.
Производители высокоточной керамики	Производители керамических эндопротезов	<i>JMM Kyocera</i> (Япония)	« <i>BIOCERAM AZUL</i> »	*1400	1740 HV	4,5	79,3	18,2	2,5	[26]
		<i>CeramTec</i> (Германия)	« <i>BioloX Delta</i> »	*1360	17,7 ГПа	5,9	76,1	22,5	1,4 ( $Cr_2O_3$ , $SrO$ и др.)	[27, 28]
		<i>Panasonic</i> (Япония)	« <i>NANOZR</i> »	1422–1500	12 ГПа	9–18	<i>Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>		–	[29]
		<i>Metoxit</i> (Швейцария)	« <i>ZTA BIO-HIP</i> »	$\geq$ *1000	$\geq$ 16 ГПа	$\geq$ 4	60-90	10-30	–	[30]
			« <i>ATZ BIO-HIP</i> »	$\geq$ *850	$\geq$ 11,8 ГПа	$\geq$ 4	20	80	–	
		<i>Saint-Gobain</i> (Франция)	« <i>UprYZe-Intense</i> »	**800	–	6	25	–	10,5 $Y_2O_3+CeO_2$	[31]
		<i>CoorsTek</i> (США)	<i>AZ-67</i>	1000	1430 HV	7,0	–	–	–	[32]
			<i>AZ-93</i>	1200	1390 HV	7,0	–	–	–	
		<i>Dynamic Ceramic Inc./ CoorsTek</i> (США)	<i>Dynalox Z</i>	900	1650 HV	7,3	–	–	–	[33]
		<i>Superior Technical Ceramics</i> (США)	<i>ZTA-20</i>	620	1470 HV	6	–	–	–	[34]
	<i>Tosoh</i> (Япония)	<i>TZ-3YS20AB</i>	**2000	1400 HV	–	20	80	–	[35]	

\* – 4-х точечный изгиб, \*\* – трехточечный изгиб

свойств материалов. Первые данные о нестабильности кристаллического строения диоксида циркония при его отжиге до 300 °С были опубликованы еще в 1981 году [36].

Масштабные исследования указанного явления обусловлены проблемами, возникшими в процессе производства головок бедренных эндопротезов. При изучении имплантатов, подвергнутых паровой стерилизации, было зафиксировано изменение фазового состава их поверхностных слоев [37]. Установлено, что объемный эффект, обусловленный спонтанным фазовым превращением, вызывает существенное снижение прочностных свойств и сопровождается ухудшением триботехнических характеристик имплантатов вследствие увеличения шероховатости поверхности. В литературе предложено несколько моделей, объясняющих обнаруженный эффект, а также способы его минимизации или полного предотвращения [37–39].

Как указывалось ранее, основным фактором, объясняющим широкое применение диоксидциркониевой керамики и композитов, содержащих фазу  $ZrO_2$ , является проявление эффекта, обусловленного механизмом трансформационного упрочнения. В работе [11] впервые показано увеличение прочности частично стабилизированной керамики на основе диоксида циркония (общепринятое англоязычное обозначение такого материала – *PSZ*) после шлифования алмазным инструментом. *R. C. Garvie*, *R. H. Hannink* и *R. T. Pascoe* пришли к выводу, что повышение прочности шлифованной керамики связано с изменением фазового состава, индуцированным механическими напряжениями, в поверхностных слоях керамических образцов [11]. Более того, полученная ими *PSZ*-керамика, содержащая метастабильную тетрагональную фазу, характеризовалась рекордной для хрупких материалов работой разрушения – 500 Дж·м<sup>-2</sup>.

Способность метастабильной тетрагональной фазы (*t*) диоксида циркония превращаться под действием напряжений в стабильную моноклинную фазу (*m*) объясняет эффект повышения трещиностойкости *PSZ*-керамики (в дальнейшем в тексте работы фазовое превращение из метастабильного  $t-ZrO_2$  в  $m-ZrO_2$ , будет обозначаться как  $t \rightarrow m$ ). В частности, явление повышения трещиностойкости *PSZ*-

керамики, легированной оксидом магния, обусловленное локальным  $t \rightarrow m$  превращением под действием напряжений, описано в работе *D. L. Porter* и *A. H. Heuer* [40]. *A. G. Evans*, *D. L. Porter*, *A. H. Heuer* и *M. V. Swain* обосновали процесс трансформационного упрочнения керамики с позиции механики разрушения. Эффективность упрочнения, обусловленного  $t \rightarrow m$  превращением, связывается, главным образом, с содержанием в структуре спеченной керамики метастабильной тетрагональной фазы.

Впоследствии *T. K. Gupta* с соавторами [22, 41] обосновали перспективность модифицирования диоксида циркония небольшими добавками оксида иттрия. Введение в порошковую смесь соединения  $Y_2O_3$  позволило в процессе спекания получать материалы, содержащие практически 100 % диоксида циркония тетрагональной модификации. Обладая высокой прочностью, керамика из диоксида циркония с добавками  $Y_2O_3$  характеризовалась более низкой трещиностойкостью, чем *PSZ*-керамика, разработанная *R. C. Garvie*. *K. Tsukuma* экспериментально показал [42], что модифицирование диоксида циркония диоксидом церия способствует увеличению зоны структурного преобразования вблизи фронта трещины и, таким образом, приводит к повышению трещиностойкости керамики до 15–20 МПа· $\sqrt{м}$ . Более в того, в работе [43] при использовании диоксида циркония с добавками 5,5 мол. %  $CeO_2$  и 2 мол. %  $YO_{1,5}$  зафиксирована трещиностойкость на уровне 25 МПа· $\sqrt{м}$ . Столь высокий уровень сопротивления разрушению традиционно хрупкой керамики, сопоставимый с инструментальными сталями, открыл перспективы ее использования в качестве конструкционного материала.

Однако в дальнейшем было установлено, что диоксидциркониевая керамика не может использоваться в промышленности наравне с металлическими материалами. *M. V. Swain* связал этот факт с известной материаловедческой проблемой, заключающейся в том, что повышение трещиностойкости приводит к одновременному снижению прочности и наоборот [44]. *Г. А. Гогоци* считал, что завышенные численные значения  $K_{1C}$  керамики связаны с использованием неоптимизированных методов измерения трещиностойкости хрупких материалов [45].

Тем не менее, открытие эффекта трансформационного упрочнения явилось

фактором, объясняющим возможность широкого практического применения  $ZrO_2$ -керамики. Следует подчеркнуть, что промышленное производство предъявляет все более высокие требования к эксплуатационным свойствам керамических материалов. Несмотря на то, что основной всплеск исследований механизма трансформационного упрочнения, реализуемого в  $ZrO_2$ -керамике, приходился на конец прошлого века, поиск решения проблемы повышения механических свойств и подбора рациональных составов оксидной керамики продолжается материаловедами до сих пор.

## 1.2 Механизм трансформационного упрочнения

Механизм трансформационного упрочнения керамических материалов описан во множестве литературных источников. *J. B. Wachtman* [46] и *D. J. Green* [3] систематизировали накопленные данные. Общеизвестным является тот факт, что эффект трансформационного упрочнения керамики требует присутствия в ее структуре фазы, способной к превращению в поле механических напряжений. Тетрагонально-моноклинное превращение  $ZrO_2$  приводит как к увеличению объема частицы, так и к изменению ее формы. *R. M. McMeeking* и *A. G. Evans* [17], а также *V. Budiansky* и др. [47] предложили модель трансформационного упрочнения, учитывающую изменение только объема частицы. В дальнейшем *I. Chen* [48] дополнил эту модель, учитывая влияние напряжений, формирующихся в процессе превращения за счет сдвиговой деформации.

Авторы работ [17, 49] показали, что общее изменение коэффициента интенсивности напряжений за счет увеличения объема частиц, расположенных непосредственно перед фронтом трещины, равно нулю и таким образом упрочнения материала не происходит (фронтальная зона трансформации на рисунке 1.1). Вместе с тем увеличение пути трещины приводит к росту количества трансформированных частиц за ее вершиной [3, 46]. Повышение трещиностойкости наблюдается, когда за фронтом движущейся трещины формируется развитая зона трансформации. Увеличение количества частиц, оказывающих сжимающий эффект на об-

ласть трещины, находящейся за ее вершиной, способствует сближению берегов трещины и остановке ее продвижения (след трещины на рисунке 1.1). Этот факт свидетельствует о сильной зависимости эффекта трансформационного упрочнения от пути, пройденного трещиной [46].

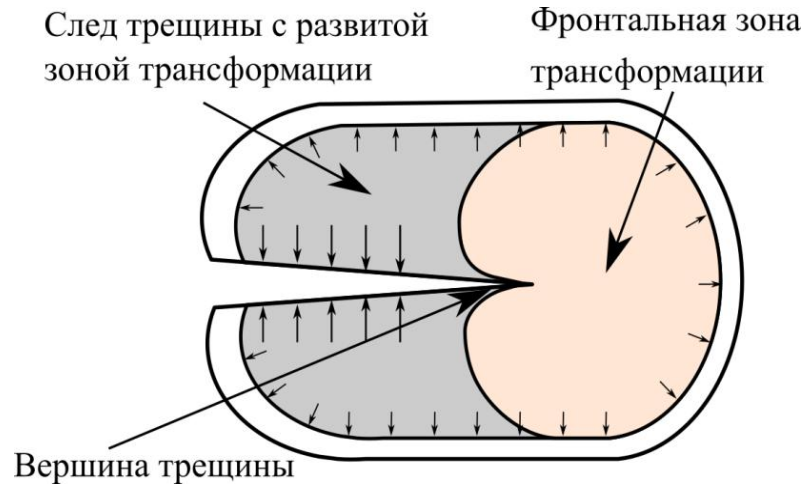


Рисунок 1.1 – Поле напряжений, вызванное трансформацией частиц, находящихся вокруг движущейся трещины (по данным работы [3])

Влияние структурного преобразования  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$  на прочность материалов на основе диоксида циркония носит нелинейный характер. С одной стороны, максимальные значения предела прочности ограничиваются напряжениями, требуемыми для инициирования фазового превращения (прочность уменьшается при снижении напряжений, необходимых для фазового превращения) [3, 50]. С другой стороны,  $t \rightarrow m$  преобразование (например, за счет шлифования) приводит к формированию сжимающих напряжений, которые, в свою очередь, будут способствовать повышению изгибной прочности [3].

С учетом существенного влияния технологических дефектов и размеров зерен на механические свойства керамики зависимость между трещиностойкостью и прочностью материалов на основе диоксида циркония можно разделить на два участка [46, 50]. На первом участке прочностные свойства и показатели трещиностойкости материалов возрастают одновременно до тех пор, пока предел прочности и напряжения, требуемые для фазового превращения, не сравняются. После

этого прирост трещиностойкости, обусловленный структурными преобразованиями, сопровождается снижением прочности [50].

### 1.3 Изменение фазового состава керамических материалов, содержащих диоксид циркония

Механические свойства спеченной диоксидциркониевой керамики в значительной степени определяются ее фазовым составом. С учетом этого обстоятельства выбор способа изменения фазового состава керамических материалов является одним из ключевых факторов.

В соответствии с равновесной диаграммой состояния в системе «цирконий – кислород» устойчиво лишь одно химическое соединение –  $ZrO_2$  [51, 52]. При нагреве и охлаждении в условиях атмосферного давления диоксид циркония претерпевает два обратимых полиморфных превращения. Моноклинная фаза  $ZrO_2$  (пространственная группа симметрии  $P2_1/c$ ) существует в диапазоне от комнатной температуры до  $1205\text{ }^\circ\text{C}$ , тетрагональная модификация  $ZrO_2$  ( $P4_2/nmc$ ) – от  $1205$  до  $2377\text{ }^\circ\text{C}$  и кубическая фаза  $ZrO_2$  ( $Fm\bar{3}m$ ) – от  $2347\text{ }^\circ\text{C}$  до температуры плавления ( $2710\text{ }^\circ\text{C}$ ). Следует отметить, что значения температуры тетрагонально-моноклинного ( $\sim 950\text{ }^\circ\text{C}$ ) и моноклинно-тетрагонального ( $\sim 1050 - 1205\text{ }^\circ\text{C}$ ) преобразований характеризуются широким гистерезисом [53].

При увеличении давления свыше атмосферного диоксид циркония претерпевает несколько дополнительных полиморфных превращений. В литературе говорится о четырех различных кристаллических модификациях орторомбического диоксида циркония. В большей степени обсуждаются два типа орторомбического  $ZrO_2$ , относящиеся к пространственным группам симметрии  $Pbca$  и  $Pnma$  [54].

На рисунке 1.2 приведено схематическое изображение кристаллических решеток диоксида циркония, соответствующих его кубической, тетрагональной и моноклинной полиморфным модификациям [55]. В литературе часто фигурирует соединение  $t\text{-}ZrO_2$  с гранецентрированной катионной подрешеткой, что упрощает его сравнение с «родительской» кубической фазой (рисунок 1.3) [56]. В этом слу-



чае  $t\text{-ZrO}_2$  можно рассматривать как искаженную структуру типа флюорита ( $\text{CaF}_2$ ) с удлиненной осью « $c$ ». При этом параметр « $a$ » гранецентрированной тетрагональной решетки в  $\sqrt{2}$  раз больше чем соответствующий параметр объемноцентрированной тетрагональной решетки (рисунок 1.2 б и рисунок 1.3 б).

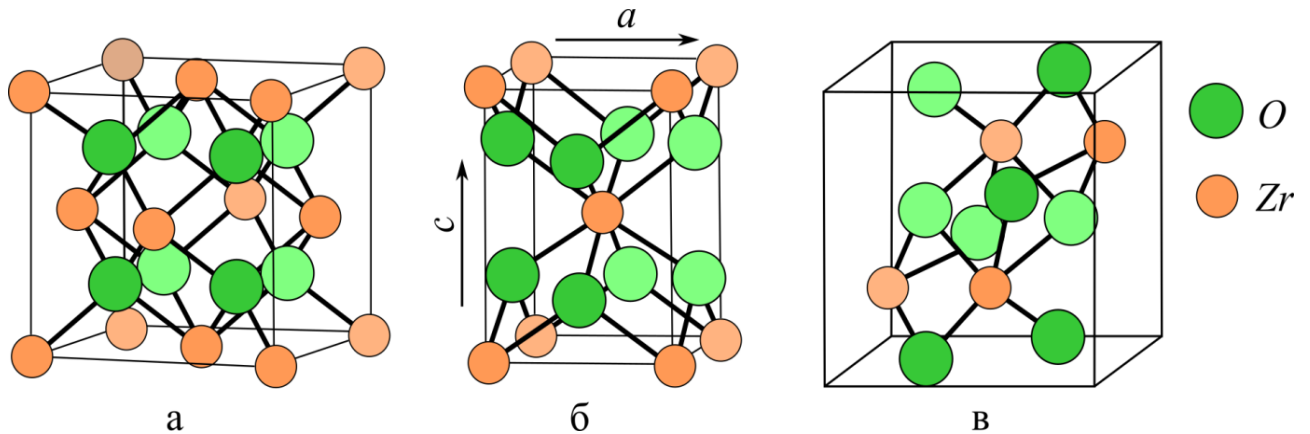


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение кристаллических решеток полиморфных модификаций диоксида циркония. а – кубический  $\text{ZrO}_2$ , б – тетрагональный  $\text{ZrO}_2$ , с – моноклинный  $\text{ZrO}_2$  (по работе [55])

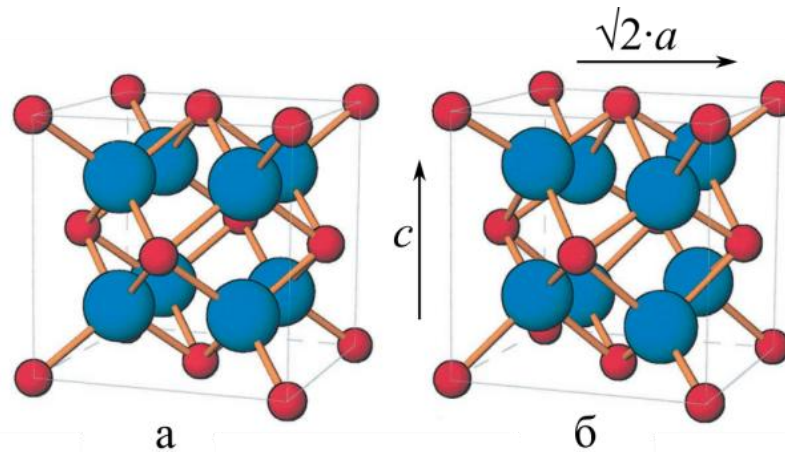


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение кристаллических решеток полиморфных модификаций диоксида циркония согласно работе [56]. а – кубическая модификация, б – тетрагональная модификация

Авторами работы [57] показано, что для высокотемпературной тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$  характерны два вида  $\text{Zr-O}$  связей с межатомными расстояниями, составляющими 0,208 и 0,238 нм, соответственно. На рисунке 1.4 представлено предложенное авторами схематическое изображение структуры тетраго-

нального  $ZrO_2$ . Наличие двух наборов  $Zr-O$  связей приводит к искажению анионной подрешетки и способствует проявлению тетрагональности. По данным работы [58] тип межатомных связей в  $ZrO_2$  преимущественно ионный.

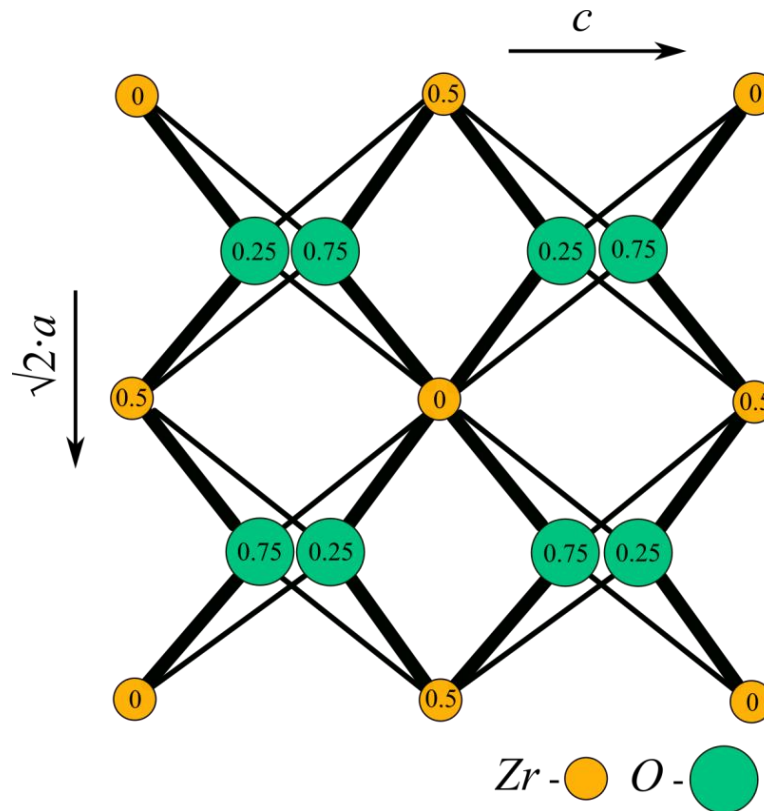


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение структуры тетрагонального диоксида циркония (цифрами обозначены позиции ионов, широкие линии показывают  $Zr-O_I$  связь с длиной 0,208 нм, тонкие линии –  $Zr-O_{II}$  связь с длиной 0,238 нм) (по данным работы [57])

Первоначально спеченная  $ZrO_2$ -керамика промышленного применения не нашла. Обусловлено это разрушением материала на стадии его охлаждения после спекания. Известно, что для достижения высокой плотности субмикронной и микронной  $ZrO_2$ -керамики процесс твердофазного спекания необходимо осуществлять в области высоких температур (выше 1400 – 1600 °C). Согласно диаграмме состояния, при указанных температурах диоксид циркония имеет тетрагональную решетку. Однако при охлаждении ниже 900 °C тетрагональная модификация преобразуется в моноклинную. Бездиффузионный характер и сильный объемный эффект превращения высокотемпературной тетрагональной фазы в моноклинную являются причинами формирования высоких напряжений в объеме материала, ре-

лаксия которых осуществляется путем растрескивания керамики. Исключить трещинообразование материала на стадии охлаждения возможно либо путем его спекания в температурном диапазоне, соответствующем стабильности моноклинной фазы (ниже  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), либо путем полной или частичной стабилизации высокотемпературных модификаций.

Спекание субмикронного  $ZrO_2$ -порошка при температурах ниже температуры  $m \rightarrow t$  превращения не позволяет получить достаточно плотный материал из-за низкой диффузионной активности элементов в моноклинной модификации диоксида циркония. Авторы работы [59] предложили метод двухступенчатого спекания для получения моноклинного диоксида циркония с относительной плотностью на уровне 99 % от теоретической. На первой стадии спекания компакт из нанокристаллического порошка выдерживается при  $960\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 10 часов, что позволяет получить материал с относительной плотностью 95 %. Дальнейшее увеличение плотности до значений, близких к теоретической, обеспечивается повышением температуры до температуры ниже фазового превращения ( $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выдержка 2 часа).

Авторы работы [60] получили монолитные образцы  $m-ZrO_2$  с относительной плотностью 99 % от теоретической в процессе вакуумного спекания порошка при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Известно, что коэффициент объемной диффузии кислорода в нелегированном  $ZrO_2$  характеризуется более низкими значениями по сравнению с диоксидом циркония, легированным катионами иттрия и кальция [61]. В первом случае процесс диффузии требует более высокой энергии активации. При этом коэффициент зернограничной диффузии кислорода в нелегированном  $ZrO_2$  на несколько порядков выше коэффициента объемной диффузии [61].

В работах [62, 63] *M. Kusunoki* и др. с использованием метода высокотемпературной электронной микроскопии наблюдали начальную стадию процесса миграции границ зерен в наноразмерном моноклинном диоксиде циркония при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Авторами отмечается, что коэффициент зернограничной диффузии  $Zr$  в нелегированном  $ZrO_2$  составляет  $2,2 \times 10^{-17}\text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . Это примерно на порядок ниже, чем коэффициент зернограничной диффузии в керамике  $3Y-ZrO_2$  (диоксид цирко-

ния, легированный 3 мол. % оксида иттрия) [64, 65].

Авторы работы [66] методом высокотемпературной электронной микроскопии зафиксировали начальные стадии образования шеек между частицами наноразмерного диоксида циркония в условиях нагрева материала при 890 °С. Таким образом, спекание в вакууме диоксида циркония моноклинной модификации может являться причиной формирования кислородных вакансий в кристаллической решетке материала и, тем самым, способствовать диффузии ионов кислорода по вакансионному механизму.

Авторам работ [59, 60] удалось получить компактные образцы спеченного  $m\text{-ZrO}_2$  высокой плотности. Однако их малый размер не позволил достоверно определить прочность материала на изгиб и его трещиностойкость. Экспериментально определенные в работе [67] значения предела прочности (испытания на четырехточечный изгиб) и критического коэффициента интенсивности напряжений (метод *SCF* – испытание на изгиб образцов с поверхностной трещиной)  $m\text{-ZrO}_2$  с относительной плотностью 92 % от теоретической не превышают 200 МПа и  $2 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$ , соответственно. По данным работы [68], опубликованной *R. P. Ingel* и др., твердость монокристаллического диоксида циркония моноклинной модификации составляет 6,6 ГПа. Сочетание указанных свойств не позволяет считать такую керамику эффективным конструкционным материалом.

С другой стороны, спекание  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного в кубическом или тетрагональном структурном состоянии, позволяет получить высокоплотный материал, так как максимально возможная температура спекания фактически ограничивается только температурой плавления материала. На основании анализа литературы можно выделить 3 способа стабилизации высокотемпературных фаз  $\text{ZrO}_2$ :

- легирование оксидами, образующими твердые растворы замещения;
- стабилизация тетрагональной модификации внешними сжимающими напряжениями;
- стабилизация тетрагональной модификации в наноразмерных частицах за счет их высокой поверхностной энергии.

### 1.3.1 Легирование диоксида циркония элементами, образующими твердые растворы замещения

В общем случае для образования твердого раствора на основе кубического ( $c\text{-ZrO}_2$ ) или тетрагонального  $ZrO_2$  с высокой концентрацией растворенного оксида требуется, чтобы растворяемый оксид обладал кубической решеткой с размером катиона близким к  $Zr^{4+}$ . В качестве таких оксидов наибольшее распространение получили оксиды  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$  и  $CaO$  [69–73]. Согласно литературным данным [37, 74], растворимость катионов  $Y^{3+}$  и  $Ce^{4+}$  в тетрагональном и кубическом  $ZrO_2$  достаточно высока как при высоких, так и при низких температурах, в то время как в системах  $ZrO_2\text{-}MgO$  и  $ZrO_2\text{-}CaO$  понижение температуры приводит к распаду твердых растворов на основе тетрагонального диоксида циркония.

Эффект ограниченной растворимости катионов магния и кальция в тетрагональном диоксиде циркония позволяет реализовать трансформационное упрочнение диоксидциркониевой керамики за счет проведения двухступенчатой термической обработки [75]. Технологически такое упрочнение проводится путем «закалки» от температуры спекания и последующего термического старения.

Старение проводится в температурных диапазонах существования  $t$ -фазы. В результате старения из кубического твердого раствора выделяются линзовидные зерна тетрагональной фазы. После охлаждения структура материала состоит из кубической матрицы с равномерно распределенными включениями тетрагональной фазы. При этом в зависимости от размера выделившихся частиц тетрагональная фаза находится в стабильном или метастабильном состоянии. Самопроизвольное превращение метастабильных включений тетрагональной фазы в стабильную моноклинную подавляется их малым размером и матрицей кубического диоксида циркония [3]. Следует подчеркнуть, что в керамике на основе диоксида циркония, модифицированного оксидами иттрия и/или церия, для формирования метастабильного  $t\text{-ZrO}_2$  двухступенчатая термическая обработка не требуется.

Механизм стабилизации кубического и тетрагонального  $ZrO_2$  оксидами металлов напрямую зависит от заряда и размера катиона легирующей добавки. Со-

гласно квазихимическим уравнениям 1.1 и 1.2 растворение оксидов металлов с величиной заряда катиона меньшим, чем  $Me^{4+}$  в решетке  $ZrO_2$ , приводит к необходимости компенсации заряда ионным кристаллом и появлению анионных вакансий [76]. Заряд анионной вакансии равен по величине, но противоположен по знаку иону, который должен был находиться на месте вакансии.



Формирование кислородных вакансий в оксидах возможно не только путем легирования, но и термической обработки в условиях низкой концентрации кислорода, например, в высоком вакууме или защитных газах. Вместе с тем, согласно результатам моделирования, проведенного в работе [77], а также экспериментально полученным данным, подобная термическая обработка не приводит к достаточной стабильности высокотемпературных фаз  $ZrO_2$ . Соответственно для сохранения фазы  $t-ZrO_2$  при комнатной температуре в дополнение к механизму, основанному на кислородных вакансиях, требуется проявление других механизмов. Например, в работе [78] показано, что спекание алюмоциркониевой керамики, содержащей 10 % нелегированного  $ZrO_2$ , в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода способствует сохранению в структуре высокотемпературных фаз  $ZrO_2$ . Обеспечивается это дополнительным эффектом стабилизации, основанном на влиянии жесткой алюмооксидной матрицы.

Критическая концентрация кислородных вакансий, требуемая для сохранения кубической или тетрагональной модификации  $ZrO_2$ , в исследованных авторами материалах составляет 9 % и 3 %, соответственно. Авторы работы [79] пришли к выводу, что при легировании диоксида циркония крупными катионами  $Me^{3+}$  стабилизация высокотемпературных фаз при комнатной температуре объясняется совокупным влиянием кислородных вакансий и большим ионным радиусом катионов заместителей.

Непосредственное влияние ионного радиуса легирующей добавки на стабилизацию высокотемпературных фаз диоксида циркония при комнатной температуре проявляется при его легировании катионами  $Me^{4+}$ . Особенности стабилиза-

ции высокотемпературных фаз  $ZrO_2$  при легировании  $Me^{4+}$  ионами освещены в работе [80]. В своем исследовании *P. Li* с соавторами экспериментально подтвердили, что механизмы стабилизации гетеровалентными и изовалентными ионами существенно отличаются. При модифицировании  $ZrO_2$  диоксидом церия примесные катионы  $Ce^{4+}$  (0,87 Å) с бóльшим по сравнению с  $Zr^{4+}$  (0,72 Å) ионным радиусом вызывают искажение кристаллической решетки твердого раствора. Расстояние катион – катион в образованном твердом растворе существенно не изменяется по сравнению с чистым  $ZrO_2$ , а длина связи «примесный катион –  $O_I$ » увеличивается (схематически показано на рисунке 1.5). Искажение решетки за счет изменения длины связи «примесный катион –  $O_I$ » сопровождается снижением степени тетрагональности  $ZrO_2$ . Исследователи пришли к выводу, что стабилизация тетрагональной фазы при комнатной температуре связана с уменьшением «переполненности» («*relief of oxygen overcrowding*») кристаллической решетки твердого раствора  $Zr_{1-x}Ce_xO_2$  кислородом. При увеличении содержания  $CeO_2$  степень тетрагональности твердого раствора медленно снижается до тех пор, пока не образуется твердый раствор на основе диоксида циркония с кубической решеткой (рисунок 1.3а).

*P. Li* с соавторами [80] было установлено, что добавление катионов  $Me^{4+}$  с ионным радиусом меньшим, чем радиус растворителя, приводит к увеличению степени тетрагональности за счет снижения межатомного расстояния «примесный катион –  $O_I$ » и увеличения расстояния «примесный катион –  $O_{II}$ » (рисунок 1.5). Замещение ионов  $Zr^{4+}$  ионами  $Ge^{4+}$  в катионной подрешетке тетрагонального диоксида циркония также сопровождается локальным упорядочением ионов  $Ge^{4+}$ . Оба указанных фактора способствуют стабилизации преимущественно тетрагональной, а не кубической модификации  $ZrO_2$ .

Влияние меньшего ионного радиуса изовалентного катиона на стабильность тетрагональной фазы косвенно подтверждается данными, полученными при изучении системы  $ZrO_2-TiO_2$  (ионный радиус  $Ti^{4+} \approx 0,53$  Å) [81]. Согласно диаграмме состояния  $ZrO_2-TiO_2$  [82], температурный диапазон существования твердого раствора на основе тетрагонального диоксида циркония шире, чем кубического.

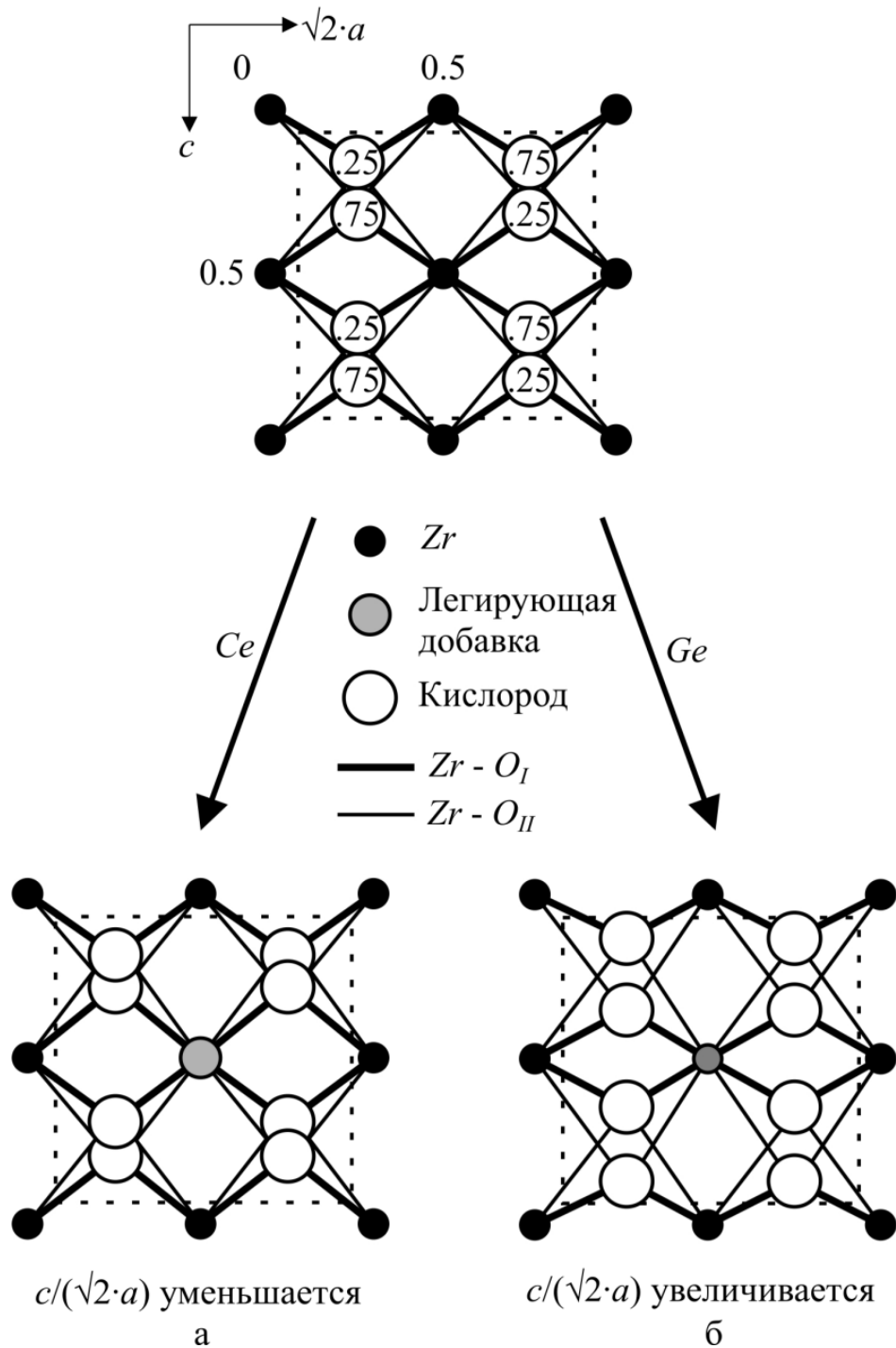


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение изменения степени тетрагональности  $ZrO_2$ , легированного изовалентными катионами с бóльшим (а) и меньшим ионными радиусами (б) (по данным работы [80])

Следует отметить, что легирование  $ZrO_2$  ионами  $Me^{5+}$  приводит к появлению катионных, а не анионных вакансий. Однако при комнатной температуре в системе  $Ta_2O_5-ZrO_2$  возможно частичное сохранение неравновесных фаз диоксида циркония. В работе [83] методом искрового плазменного спекания был получен



керамический материал из диоксида циркония с орторомбической решеткой, стабилизированной оксидом тантала. Приведенные результаты исследований свидетельствуют о том, что механизм стабилизации при легировании гетеровалентными катионами может быть обусловлен комплексным влиянием вакансий (как катионных, так и анионных) и свойствами самих легирующих катионов.

Введение в диоксид циркония оксидов с различной валентностью сопровождается соответствующим изменением превалирующего механизма стабилизации. Одновременное модифицирование  $ZrO_2$  оксидами металлов  $Me_2O_3$  и  $Me_2O_5$  приводит к аннигиляции кислородных вакансий, образующихся при замещении катиона  $Zr^{4+}$  катионом  $Me^{3+}$ , за счет образования катионных вакансий при замещении катиона  $Zr^{4+}$  катионом  $Me^{5+}$ . В этом случае стабилизация осуществляется преимущественно за счет искажения кристаллической решетки твердого раствора на основе  $ZrO_2$  в результате замещения ионов  $Zr^{4+}$  в катионной подрешетке на примесные ионы [84].

За счет такого механизма стабилизации также может изменяться растворимость самих легирующих добавок в  $ZrO_2$ . В работах [85, 86] экспериментально установлено, что совместная стабилизация  $ZrO_2$  оксидом иттрия и оксидом тантала приводит к увеличению растворимости обоих компонентов в тетрагональном  $ZrO_2$ . Увеличение растворимости, соответственно, приводит к расширению температурного диапазона стабильности тетрагонального  $ZrO_2$ . Такой тип стабилизации нашел широкое применение при нанесении термобарьерных покрытий со стабильными свойствами [87, 88].

В то же время, совместное легирование оксидами  $Me_2O_3$  и  $MeO_2$  не приводит к перераспределению анионных вакансий, образующихся в результате растворения  $Me_2O_3$ . Доминирующий механизм стабилизации тетрагональной модификации  $ZrO_2$  будет определяться количественным соотношением оксидов-стабилизаторов и размером ионов  $Me^{3+}$  и  $Me^{4+}$ . Совместная стабилизация в этом случае не оказывает заметного влияния на растворимость легирующих элементов в  $ZrO_2$ , однако может приводить к сужению температурного диапазона существования тетрагональной фазы [89].

### 1.3.2 Стабилизация тетрагонального диоксида циркония за счет эффекта жесткой матрицы

Частичного сохранения тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в объеме спеченного материала можно достичь без введения каких-либо дополнительных легирующих добавок. Хорошо известно [46], что в поликристаллическом однофазном материале зерна имеют различные упругие свойства по разным кристаллографическим направлениям. Поскольку  $t \rightarrow m$  фазовое превращение сопровождается изменением объема, то различно ориентированные соседние зерна могут оказывать ему сопротивление. Соответственно, для реализации фазового превращения требуется преодолеть дополнительный энергетический барьер. Поскольку керамика является хрупким материалом, величина энергии деформации  $t \rightarrow m$  перехода снижается в основном при формировании микротрещин. Появление свободной поверхности снимает напряжения, возникающие вблизи трансформированного зерна, и способствует превращению в соседних зернах [46].

*F. F. Lange* в своей работе [24] показал, что изменение энергии Гиббса в результате превращения изолированной сферической частицы в объеме материала ( $\Delta G_{t \rightarrow m}$ ) можно представить выражением (1.3):

$$\Delta G_{t \rightarrow m} = (G_m^c - G_t^c) + (U_{se}^m - U_{se}^t) + (U_s^m - U_s^t), \quad (1.3)$$

где,  $(G_m^c - G_t^c) = \Delta G^c$  – изменение свободной химической энергии;

$(U_{se}^m - U_{se}^t) = \Delta U_{se}$  – изменение энергии деформации, связанной с фазовым превращением;

$(U_s^m - U_s^t) = \Delta U_s$  – изменение поверхностной энергии включения.

Тетрагонально-моноклинное превращение может быть реализовано при  $\Delta G_{t \rightarrow m} \leq 0$ . Согласно работе [24], это условие может выполняться, если общий вклад изменения энергии деформации, связанной с превращением, и изменение поверхностной энергии включений по абсолютной величине будет меньше, чем изменение свободной химической энергии  $t$ - и  $m$ -фаз (1.4 и 1.5).

$$|\Delta G^c| \geq |\Delta U_{se} + \Delta U_s|, \quad (1.4)$$

или

$$|\Delta G^c| \geq U_{se}^m + \Delta U_s \text{ при } U_{se}^t = 0. \quad (1.5)$$

Согласно выводу *F. F. Lange*, именно величина изменения энергии деформации определяет возможность протекания фазового превращения в пределах отдельного включения, расположенного внутри матрицы. Для случая изотропного расширения, вызванного превращением сферической частицы в матрице, величина  $U_{se}^m$  может быть представлена в виде:

$$U_{se}^m = \frac{k}{6} \left( \frac{\Delta V}{V} \right)^2, \quad (1.6)$$

$$k = \frac{2E_1E_2}{(1+\nu_1)E_2 + 2(1-2\nu_2)E_1}, \quad (1.7)$$

где,  $V$  – объем;

$E_1$  – модуль Юнга матрицы;

$E_2$  – модуль Юнга включения;

$\nu_1$  – коэффициент Пуассона матрицы;

$\nu_2$  – коэффициент Пуассона включения.

Таким образом, применение матрицы с модулем Юнга большим, чем модуль Юнга  $ZrO_2$ , позволяет увеличить энергию деформации, необходимую для превращения, и, тем самым, стабилизировать тетрагональную фазу  $ZrO_2$ . В качестве материала матрицы, широкое применение нашел оксид алюминия, модуль Юнга которого ( $\sim 380$  ГПа) превышает модуль Юнга диоксида циркония ( $\sim 200$  ГПа) [90].

### 1.3.3 Влияние размера частиц на фазовый состав порошков диоксида циркония

Возможность сохранения тетрагональной модификации диоксида циркония после термической обработки наноразмерных порошков была впервые показана *R.C. Garvie* в работах [91–93]. Однако результаты его исследований свидетельст-

вуют о том, что тетрагональная фаза  $ZrO_2$  является нестабильной и необратимо превращается в моноклинную при повторных отжигах. Кроме того, количество сохранившейся тетрагональной фазы напрямую зависит от температуры прокаливания порошка-предшественника. Другие исследователи подтвердили [59, 94–100], что прокалка свежесозданного гидроксида циркония при относительно низких температурах приводит к формированию только тетрагонального диоксида циркония. В ряде работ [97, 101–105] зафиксировано, что повышение температуры прокаливания гидроксида циркония сопровождается увеличением содержания фазы  $m-ZrO_2$ .

На основании экспериментально найденных значений областей когерентного рассеяния (ОКР) и площади удельной поверхности порошков *R. C. Garvie* предположил, что критический размер частиц порошка диоксида циркония составляет 30 нм. При размере частиц ниже критического значения стабильна тетрагональная фаза. Размер частиц выше критического обеспечивает стабилизацию моноклинной фазы. *R. C. Garvie* пришел к выводу, что сохранение  $t-ZrO_2$  в прокаленном порошке связано с большой удельной площадью поверхности наночастиц и, соответственно, высокой поверхностной энергией, которая вносит вклад в общую свободную энергию. В то же время, *R. Nitsche* с соавторами методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что синтезированные ими нанокристаллы  $ZrO_2$  в диапазоне размеров от 7 до 32 нм имели структуру типа ядро-оболочка (кристаллическая решетка ядра была тетрагональной, а оболочка частицы была представлена моноклинной фазой [106, 107]). Результаты их работы свидетельствуют о том, что для сохранения фазы  $t-ZrO_2$  критический размер отдельной частицы должен быть ниже 30 нм. Авторами работы [108] были получены близкие значения критического размера частиц. По данным, приведенным в работе [98], критический размер частиц находится в диапазоне 5–16 нм. В работе [109] были получены изолированные частицы тетрагонального  $ZrO_2$  размером 10 нм. *A. Radha* и др. [110] показали, что критический размер кристаллита тетрагонального диоксида циркония составляет 28 нм для частиц с гидратированной поверхностью и 34 нм – для безводных.

*W. Stichert* и *F. Schüth* в своей работе [111] показали, что размер моноклинных частиц диоксида циркония может быть меньше, чем тетрагональных. Авторы работы придерживаются гипотезы, в соответствии с которой фазовый состав диоксида циркония, полученного методом осаждения, обусловлен не размером частиц как таковых, а размером первичных зародышевых ядер.

В последующие годы в литературе обсуждалось несколько факторов, способных оказать влияние на стабилизацию тетрагональной фазы в наночастицах. Ниже рассмотрены основные из них.

*Поверхностная энергия частицы.* Термодинамическое обоснование существования критического размера частиц было сформулировано следующим образом [92, 112, 113]:

$$\Delta G_{m \rightarrow t}^v = \left( \frac{6M}{D} \right) \left[ \left( \frac{y_m}{p_m} \right) - \left( \frac{y_t}{p_t} \right) \right], \quad (1.8)$$

где,  $\Delta G_{m \rightarrow t}^v$  – изменение энергии Гиббса при трансформации моноклинной решетки диоксида циркония в тетрагональную;

$M$  – молярная масса;

$D$  – диаметр частицы;

$p_m, p_t$  – плотность моноклинного и тетрагонального  $ZrO_2$ ;

$y_m, y_t$  – поверхностная свободная энергия.

$$r_c = - \frac{3(y_m - y_t)}{q \left( 1 - \frac{T}{T_b} \right)}, \quad (1.9)$$

где,  $r_c$  – критический размер частицы;

$T_b$  – температура трансформации для бесконечного кристалла;

$T$  – температура (ниже температуры трансформации);

$q$  – скрытая теплота превращения.

Из приведенных уравнений следует, что наибольший вклад в величину критического размера частиц вносит разница поверхностных свободных энергий тетрагональной и моноклинной фаз.

*Влияние агрегации.* Используемые на практике методы синтеза позволяют

получать только агломерированные или агрегированные порошки. Соответственно, на стабильность тетрагональной фазы может оказывать влияние не поверхностная энергия отдельной частицы, а поверхностная энергия скоплений частиц [112]. Поверхностная энергия может контролироваться за счет изменения атмосферы прокали порошка или покрытия частиц пленкой другого оксида [114–117].

В сильно агрегированных порошках частицы связаны прочными химическими связями и соседние частицы могут оказывать сопротивление трансформации. Этот эффект схож со стабилизацией тетрагональной фазы в матрице. С учетом напряжений, оказываемых частицами друг на друга, критический размер каждой частицы, участвующей в образовании агрегата, может изменяться.

*S. Shukla* [107] считает склонность наночастиц  $ZrO_2$  к образованию прочных агрегатов основной причиной сохранения метастабильных высокотемпературных фаз нелегированного диоксида циркония при нормальных условиях.

*Структура промежуточных соединений.* Жидкофазные химические методы синтеза нанопорошков оксидов основаны на преобразовании исходных сырьевых материалов (соли) в оксиды в процессе ряда технологических операций (перекристаллизация, осаждение из растворов, термолиз продуктов осаждения). Промежуточным соединением между исходным сырьем и кристаллическим порошком диоксида циркония часто является аморфный гидроксид циркония. В работах [112, 118] показано, что структура гидроксида циркония не является строго аморфной. Полагают [119], что структура аморфного гидроксида циркония близка к тетрагональному  $ZrO_2$ . Авторы работы [120] указывают на то, что структура гидроксида циркония схожа с моноклинным  $ZrO_2$ . На сегодняшний день однозначной связи между строением аморфного гидроксида циркония и фазовым составом кристаллизованного диоксида циркония не найдено [112].

*Влияние паров воды.* *Y. Murase* и *E. Kato* первыми показали [121], что фазовый состав порошка диоксида циркония в значительной степени зависит от содержания влаги в атмосфере. Их выводы подтверждаются исследованиями, опубликованными в работе [122]. Присутствие в атмосфере паров воды провоцирует

тетрагонально-моноклинное превращение. Соответственно, снижение влажности атмосферы, в которой осуществляется прокаливание гидроксида циркония, может повысить стабильность тетрагональной фазы. Позднее *T. Tatsuoka* и *N. Koga* [123] показали, что повышение парциального давления паров воды при термической обработке гидроксида циркония также приводит к снижению температуры кристаллизации.

*Примесные анионы.* При синтезе в различных растворах диоксида циркония на поверхности полученных порошков адсорбируются анионы, участвующие в реакциях. Такими анионами могут выступать избыточные *ОН* группы [124–127], ионы аммония [128, 129] анионы кислотных остатков солей прекурсоров (*Cl*<sup>-</sup>, *NO*<sub>3</sub><sup>-</sup>, *CO*<sub>3</sub><sup>2-</sup>, *SO*<sub>4</sub><sup>2-</sup>) [112, 118, 130–137] или других соединений, участвующих в процессе синтеза. Согласно [134], анионы могут оказывать влияние как на обезвоживание промежуточного гидроксида, так и на фазовый состав кристаллизованного порошка. Авторы работы [138] полагают, что ионы *SO*<sub>4</sub><sup>2-</sup>, абсорбированные на поверхности частиц гидроксида циркония, препятствуют десорбции *ОН* группы из объема частицы и, тем самым, увеличивают температуру кристаллизации. *S. Gutzov* с соавторами [118] связывает стабилизацию тетрагональной фазы включением *Cl*<sup>-</sup> в кристаллическую решетку *ZrO*<sub>2</sub>-соединения.

В работе [139] показано влияние размера аниона и его летучести на фазовую стабильность синтезированного *ZrO*<sub>2</sub>. Ионы *NO*<sub>3</sub><sup>-</sup>, являясь более крупными и летучими по сравнению с ионами *Cl*<sup>-</sup>, вызывают дестабилизацию тетрагональной фазы. Фазовый переход из *t-ZrO*<sub>2</sub> в *m-ZrO*<sub>2</sub> авторы объясняют формированием сдвиговых напряжений в решетке *ZrO*<sub>2</sub> в процессе десорбции *NO*<sub>3</sub><sup>-</sup> группы из объема материала. *R. Srinivasan* и др. [103] предполагают, что примесные анионы могут препятствовать проникновению кислорода в решетку *ZrO*<sub>2</sub> и, тем самым, генерировать кислородные вакансии. Следует отметить, что в литературе недостаточно данных для выявления однозначной роли анионов в обеспечении фазовой стабильности получаемых на практике порошков.

Практически все методы химического синтеза позволяют получать наноразмерные первичные частицы. Учитывая существенные различия в используе-

мых методиках синтеза [97, 98, 101, 102, 104, 105, 113, 140–143], прекурсорах [133, 137] и вспомогательных веществах [99, 109, 118], влияние непосредственного размера частиц на фазовый состав кристаллизованного диоксида циркония оценить сложно. Большинство исследователей после прокалики осадков фиксировали одновременно как моноклинную, так и тетрагональную фазы. При этом соотношение между их долями в полученном продукте связано с особенностями процесса получения гидроксида циркония. При высоких температурах прокалики продуктов осаждения, когда практически все адсорбированные ионы удаляются из объема материала, зависимость фазового состава от размеров зерен удовлетворительно описывается выражением *R. C. Garvie* с поправкой на вклад сопротивления фазовому превращению, оказываемому соседними зернами в поликристаллическом материале.

Следует отметить, что результаты расчета энергии Гиббса образования моноклинного и тетрагонального диоксида циркония, проведенные в работе [144], противоречат теории *R. C. Garvie*. Авторами было показано, что размер частиц не оказывает существенного влияния на фазообразование при кристаллизации аморфного диоксида циркония. Разница энергии Гиббса образования моноклинного диоксида циркония всегда ниже, чем тетрагонального. С этим утверждением согласуются и результаты работы [145], в которой было зафиксировано самопроизвольное превращение нестабильных форм  $ZrO_2$  в термодинамически более выгодную моноклинную фазу без существенного изменения размера частиц.

Учитывая отмеченное, превращение тетрагонального  $ZrO_2$  в моноклинную фазу при отжиге осадка и одновременный рост размера содержащихся в нем частиц (определяемого многими авторами по ОКР и площади удельной поверхности) могут быть совместно протекающими, но не коррелирующими между собой процессами. О. В. Альмяшева в работе [144] указывает на то, что в порошках  $ZrO_2$ , полученных гидротермальным методом, переход неравновесной *t*- в *m*-фазу в диапазоне температур от 200 до 700 °C основан на реакции дегидратации.

Исследованию фазообразования в нанокристаллических и субмикронных порошках  $ZrO_2$  посвящено несколько крупных обзоров [112, 146]. Несмотря на



это, четко выраженной зависимости преимущественного образования тетрагональной или моноклинной фазы от условий получения осадка в литературе сформулировано не было. Прогнозирование изменений фазового состава осадка, прокаленного при температурах вблизи точки кристаллизации, нуждается в дополнительных исследованиях.

#### **1.4 Связь механизмов стабилизации фазы $t\text{-ZrO}_2$ с механическими свойствами керамических материалов на основе диоксида циркония**

Выбор механизма стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония, характеризующегося наиболее высокими механическими свойствами, основан, главным образом, на требованиях, предъявляемых к уровню эксплуатационных характеристик изделия. Согласно литературным данным, трещиностойкость диоксида циркония с кубической и орторомбической решеткой редко превышает  $2\text{--}3 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ . Величина предела прочности при этом составляет  $200\text{--}400 \text{ МПа}$  [147–154]. В данном разделе основное внимание уделяется керамикам, содержащим фазу  $t\text{-ZrO}_2$ , и их механическим свойствам.

##### **1.4.1 Влияние метастабильности $t$ -фазы на механические свойства $\text{ZrO}_2$ -керамики**

Согласно литературным данным, в спеченной керамике на основе диоксида циркония тетрагональная фаза может быть представлена двумя модификациями. Одна из них способна превращаться в  $m$ -фазу при охлаждении или под действием механических напряжений (при комнатной температуре), вторая является не трансформируемой  $t'$ -фазой. В научной литературе  $t$ - и  $t'$ -фазы принято разделять на основании степени их тетрагональности (« $c/\sqrt{2}\cdot a$ ») и количественного содержания легирующей добавки [155–158] (рисунок 1.6). При этом трансформируемую тетрагональную фазу следует дополнительно разделять на легированную (степень тетрагональности которой зависит от содержания легирующей добавки)

и нелегированную. Нелегированная тетрагональная фаза в системе  $Zr-O$  существует в диапазоне температур от 1205 до 2377 °C (тетрагональность фазы (« $c/\sqrt{2}\cdot a$ ») при 1205 °C составляет – 1,023 [112]) и может быть сохранена в метастабильном состоянии при комнатной температуре за счет влияния жесткой матрицы (описано в разделе 1.3.2 диссертационной работы).

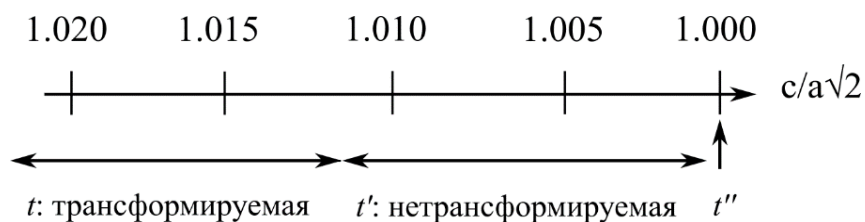


Рисунок 1.6 – Степень тетрагональности различных типов диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия (по данным работы [160])

В общем случае, чем выше степень тетрагональности, тем меньший уровень внешних напряжений требуется для индуцирования мартенситного  $t \rightarrow m$  превращения. Например, *D. Kim* показал, что введение небольшого количества оксидов тантала, ниобия или гафния (до 2 мол. %) в диоксид циркония, стабилизированный 2 и 3 мол. % оксида иттрия, приводит к увеличению температуры начала  $t \rightarrow m$  превращения и степени тетрагональности  $t-ZrO_2$  [155]. Автор приводит результаты, свидетельствующие о практически линейной зависимости между трещиностойкостью  $t-ZrO_2$  и степенью его тетрагональности. Вместе с тем, *J. Lin* и *J. Duh* в работе [159] показали, что трещиностойкость спеченной  $t-ZrO_2$ -керамики, легированной оксидами иттрия и церия, резко возрастает при значении степени тетрагональности  $t$ -фазы выше 1,0175. При этом, согласно результатам *J. Lin* и *J. Duh*, для увеличения трещиностойкости за счет трансформационного упрочнения температура начала  $t \rightarrow m$  превращения должна быть выше 250 °C.

В свою очередь, степень тетрагональности не трансформируемой  $t'$ -фазы близка к 1 (рисунок 1.6) [160, 161]. *Y. Cheng* и *D. P. Thompson* считают, что граница между  $t'$ - и  $t$ -фазой соответствует степени тетрагональности 1,016 [157]. Согласно диаграмме состояния  $ZrO_2-Y_2O_3$ , приведенной в работе [162],  $t'$ -фаза явля-

ется нестабильной и при охлаждении по механизму диффузии распадается на богатую катионами иттрия кубическую фазу и обедненную легирующей добавкой тетрагональную фазу. Последняя является трансформируемой и при охлаждении превращается в моноклинную. Авторы работы [160] также выделяют нетрансформированную  $t''$ -фазу, отличающуюся от  $t'$ -фазы составом и имеющую степень тетрагональности равную 1.

Исследованию  $t'$ - $ZrO_2$ -фазы в последние годы уделяется повышенное внимание. В работе *C. Mercer* и др. [163] показано, что  $t'$ -модификация диоксида циркония обладает большей трещиностойкостью, чем  $ZrO_2$  с кубической решеткой. Диссипация приложенных напряжений в таком материале осуществляется преимущественно за счет механизма ферроупругого упрочнения («*ferroelastic toughening*»), которое основано на двойниковании тетрагональной кристаллической решетки и последующей переориентации различно ориентированных двойников под действием механических напряжений. Следует отметить, что такой способ разгрузки напряжений не приводит к значительному повышению трещиностойкости по сравнению с трансформационным упрочнением (3–4 МПа· $\sqrt{м}$ ), однако позволяет получать материал со стабильными механическими свойствами. При этом *C. Mercer* полагает, что с увеличением степени тетрагональности нетрансформируемой  $t'$ -фазы эффективность ферроупругого упрочнения будет возрастать. Однако в этом случае необходимо исключить возможность  $t \rightarrow m$  фазового превращения.

Анализ литературных источников показал, что варьировать отношением « $c/\sqrt{2} \cdot a$ » стабильной  $t'$ -фазы можно путем специальной термической обработки, а также за счет комбинирования механизмов стабилизации. Авторы работы [164] в системе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  получили нетрансформируемую  $t'$ -фазу при закалке материала из области существования кубического твердого раствора. В работе [165] фазу  $t'$ - $ZrO_2$  формировали путем искрового плазменного спекания диоксида циркония, легированного 7,6 мол. %  $YO_{1,5}$ . В обоих случаях нетрансформируемая  $t'$ -фаза характеризовалась низкой степенью тетрагональности.  $t'$ -фаза также может быть сформирована при кристаллизации расплава [166, 167].

В работе [166]  $t'$ -модификацию диоксида циркония получали при бездиффузионном превращении кубической фазы в тетрагональную, а также за счет диффузионного перераспределения легирующей добавки. В работе [168] были получены материалы на основе  $ZrO_2 - 8$  мол. %  $YO_{1,5}$ , содержащие в своем составе  $t'$ -фазу с отношением « $c/\sqrt{2}\cdot a$ » в диапазоне от 1,019 до 1,027. Несмотря на высокую степень тетрагональности, авторы относят данную фазу к нетрансформируемой под действием напряжений из-за высокого содержания легирующих элементов. Высокая степень тетрагональности  $t'$ -фазы обеспечивалась дополнительным легированием диоксидом титана. Катион  $Ti^{4+}$  изовалентен по отношению к катиону  $Zr^{4+}$ , но обладает меньшим ионным радиусом. В совокупности это приводит к увеличению степени тетрагональности по аналогии с легированием  $ZrO_2$  ионами германия [80]. Изовалентность катионов  $Zr^{4+}$  и  $Ti^{4+}$  препятствует аннигиляции кислородных вакансий, генерируемых в кристаллической решетке за счет замещения катионов  $Zr^{4+}$  катионами  $Y^{3+}$ . Кроме того, высокое содержание легирующих добавок в общем подавляет возможность  $t \rightarrow m$  превращения в таком материале, обеспечивая высокую стабильность фазового состава. В соответствии с результатами работы [169] введение 7,6 и 15,2 мол. % диоксида титана в керамику состава 7,6 мол. %  $YO_{1,5}-ZrO_2$  способствует увеличению ее трещиностойкости.

В работах [85, 170] было показано, что получить  $t'$ -фазу можно путем совместного легирования диоксида циркония оксидами иттрия и тантала или оксидами иттрия и ниобия. Стабилизация  $t'$ -фазы в данном случае объясняется совместным влиянием ионов  $Y^{3+}$  и  $Ta^{5+}$ . Как описывалось выше (в разделе 1.3.1 диссертационной работы), замещение катионов  $Zr^{4+}$  катионами  $Me^{5+}$  приводит к формированию в кристаллической решетке катионных вакансий. В случае совместного легирования  $ZrO_2$  оксидами иттрия и тантала кислородные вакансии, образуемые при замещении катионов  $Zr^{4+}$  катионами  $Y^{3+}$ , аннигилируют за счет катионных вакансий. Аннигиляция кислородных вакансий должна приводить к повышению температуры мартенситного превращения и, соответственно, превращению нетрансформируемой  $t'$ -фазы в трансформируемую  $t$ -фазу. В то же время, *F. Pitek* и *C. Levi* [85] показали, что легирование диоксида циркония 14 – 17 мол. %  $YTaO_4$

вызывает снижение температуры  $t \rightarrow m$  превращения до значений ниже комнатной. Этот факт в совокупности с высоким содержанием легирующих добавок в материале обеспечивает формирование устойчивой  $t'$ -фазы с высокой степенью тетрагональности. Авторы полагают, что, если произойдет диффузионный распад этой фазы с образованием  $t$ - и  $t''$ -фазы или  $t$ - и  $c$ -фазы, то вновь возникшая  $t$ -фаза останется нетрансформируемой.

Результаты работы [171] свидетельствуют о том, что  $t'$ -фазу с высокой степенью тетрагональности можно стабилизировать путем совместного легирования более крупным ионом  $Ce^{4+}$  и ионом  $Ti^{4+}$  меньшего размера. Изовалентность указанных ионов с ионом  $Zr^{4+}$  позволяет исключить влияние кислородных вакансий. Максимальная степень тетрагональности, достигнутая *J. Wang* и др., составляет 1,0301 и соответствует составу –  $Ce_{0,2}Ti_{0,2}Zr_{0,6}O_2$  [171]. Несмотря на высокие значения степени тетрагональности, трещиностойкость материалов, полученных *J. Wang* и др. [171], была относительно низкой и не зависела от степени тетрагональности  $t'$ -фазы.

Как упоминалось выше, механические свойства трансформационно-упрочняемой  $ZrO_2$ -керамики напрямую зависят от способности тетрагональной фазы к превращению в моноклинную под действием механических напряжений. В работе [21] показано, что повышение трещиностойкости такой керамики неизбежно приводит к снижению ее прочности. Таким образом, основным направлением разработки современной керамики для задач машиностроения является получение материалов, обладающих рациональным сочетанием указанных свойств.

Во многих публикациях отмечается, что максимальный эффект трансформационного упрочнения достигается за счет формирования метастабильной тетрагональной фазы путем легирования  $ZrO_2$  диоксидом церия [159, 172–175]. На сегодняшний день именно в этой системе достигнуты максимальные значения трещиностойкости (до  $15\text{--}20 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$ ). Повышение трещиностойкости таким способом приводит к падению твердости и прочности до значений  $6\text{--}9 \text{ ГПа}$  и  $400\text{--}700 \text{ МПа}$ , соответственно. Подробно достоинства и недостатки  $ZrO_2$ -керамики, легированной диоксидом церия, рассмотрены в обзоре *J. Chevalier* и др. [175].

В работе [176] показано, что в системе  $ZrO_2-CeO_2$  оптимальное сочетание прочности и трещиностойкости достигается при добавлении в диоксид циркония 12 мол. %  $CeO_2$  (12Ce-ZrO<sub>2</sub>). Снижение количества  $CeO_2$  приводит к существенному падению предела прочности материала (рисунок 1.7). Количество трансформированной фазы напрямую зависит от размера зерен  $Ce-ZrO_2$ -керамики (рисунок 1.8) [173]. Так, при изменении размера зерен от 1,5 до 2,5 мкм доля отмеченной фазы увеличивается в 1,5 раза.

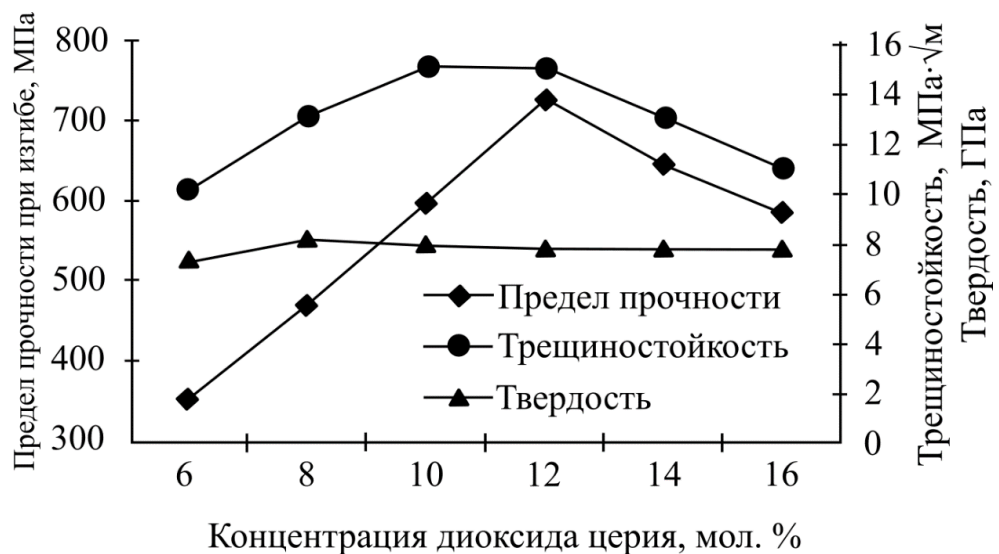


Рисунок 1.7 – Зависимость механических свойств спеченной Ce-ZrO<sub>2</sub> керамики от содержания диоксида церия (по данным работы [176])

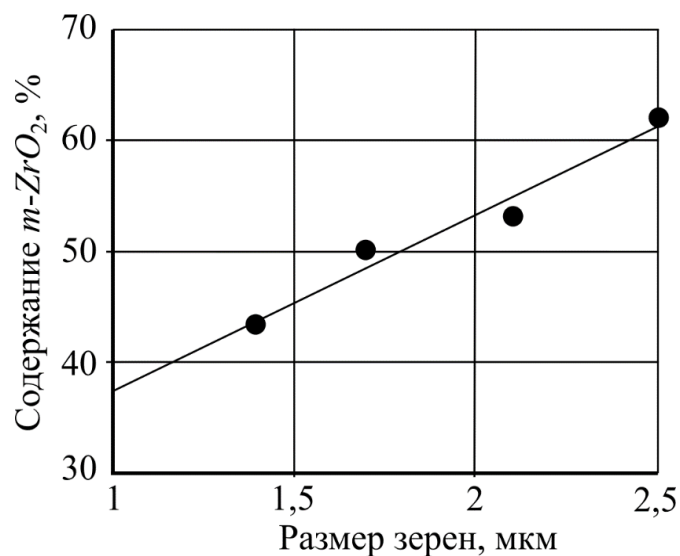


Рисунок 1.8 – Зависимость содержания моноклинной фазы от размеров зерен ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного диоксидом церия (по данным работы [173])

В ряде работ на поверхности образцов зафиксировано формирование полос трансформации в процессе механических испытаний [173, 177–182]. Появление зон трансформации наблюдается при нагрузках, уровень которых в 1,5–2 раза ниже предела прочности керамики. Максимально достижимый предел прочности керамических материалов ограничивается, главным образом, размерами зерен и технологических дефектов. Кроме того, в  $Ce-ZrO_2$ -керамике максимальный предел прочности лимитируется низкими механическими напряжениями, требуемыми для начала такого превращения [175].

Сохранение фазового состава диоксида циркония, легированного диоксидом церия, осложняется способностью диоксида церия восстанавливаться при спекании в воздушной (при высоких температурах), восстановительной, а также инертной атмосфере [183, 184]. В работах [185] и [186] сообщается, что как отжиг, так и спекание  $Ce-ZrO_2$  керамики в атмосфере аргона, приводят к изменениям фазового состава и микроструктуры материала, вызванным восстановлением ионов  $Ce^{4+}$  до  $Ce^{3+}$ . При этом ионы  $Ce^{3+}$  сегрегируют к границам зерен и образуют твердый раствор состава  $Zr_{0,6}Ce_{0,4}O_2$ . Снижение концентрации стабилизатора в объеме зерна приводит к снижению температуры  $t \rightarrow m$  превращения. Используя этот эффект, авторы получили материалы, характеризующиеся градиентом трещиностойкости (16 МПа· $\sqrt{м}$  в приповерхностных слоях, 9 МПа· $\sqrt{м}$  в глубине материала).

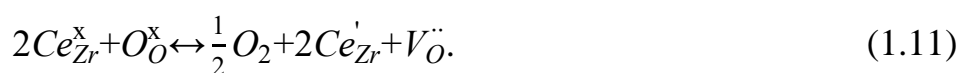
*К. Н. Heussner* и *N. Claussen* отмечали [184], что отжиг  $12Ce-ZrO_2$  керамики в атмосфере азота при температуре 1500 °С в течение 2 часов, предварительно спеченной методом горячего изостатического прессования, способствует повышению прочности от 430 до 595 МПа (испытания по схеме 4-х точечного изгиба). Повышение прочности  $12Ce-ZrO_2$  керамики авторы объясняют возникновением сжимающих напряжений в поверхностных слоях материала в результате частичного  $t \rightarrow m$  превращения.

В работе [187] показано, что отжиг в восстановительной атмосфере  $ZrO_2$ -керамики, стабилизированной 12 мол. %  $CeO_2$ , снижает уровень трещиностойкости от 12 до  $\sim 2$  МПа· $\sqrt{м}$ , твердость при этом возрастает с 9 до 12 ГПа. *Н. Hasegawa* и *М. Ozawa* отмечали [172], что отжиг  $12Ce-ZrO_2$  керамики в водо-

роде при температуре 800 °C в течение одной минуты сопровождается градиентом твердости между приповерхностным слоем (12 ГПа) и внутренним объемом материала (9 ГПа).

Падение уровня трещиностойкости и повышение твердости такой керамики обусловлено, вероятно, снижением трансформируемости тетрагональной фазы. Результаты исследований, опубликованные *M. Matsuzawa* и др. в работе [187], свидетельствуют об отсутствии  $t \rightarrow m$  превращения в приповерхностных слоях материала после алмазного шлифования поверхности.

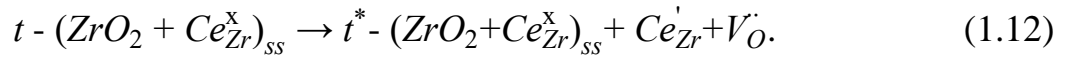
Восстановление ионов  $Ce^{4+}$  до  $Ce^{3+}$  изменяет механизм стабилизации  $ZrO_2$ . Растворение в кристаллической решетке диоксида циркония примесных катионов с меньшим зарядом по сравнению с  $Zr^{4+}$  является причиной возникновения в кристалле анионных вакансий по уравнению (1.10). Отсюда следует, что уменьшение степени окисления ионов церия, растворенных в  $ZrO_2$ , приводит к появлению кислородных вакансий и высвобождению кислорода по уравнению (1.11).



Избыточные кислородные вакансии могут приводить к дополнительной стабилизации тетрагональной фазы [188]. Этим обстоятельством объясняется смещение области температурной и концентрационной стабильности фазы  $t-ZrO_2$  на диаграмме состояния  $CeO_{1,5}-ZrO_2$  в сторону меньшего содержания легирующих добавок по сравнению с системой  $CeO_2-ZrO_2$  [74]. Как показано на рисунке 1.9, для получения эквивалентного количества тетрагональной фазы  $ZrO_2$  требуется существенно большее количество оксида  $CeO_2$ , чем  $Ce_2O_3$  [74]. Тем не менее, *H. Y. Zhu* показал [74], что  $Ce^{3+}$  является менее эффективным стабилизатором по сравнению с ионами иттрия, что, вероятно, связано с его большим ионным радиусом (1,11 Å). По данным работы [188] расхождение ионных радиусов  $Zr^{4+}$  и  $Ce^{3+}$  составляет 40 %, что приводит к снижению растворимости  $CeO_2$  в тетрагональном  $ZrO_2$  и в результате способствует дестабилизации  $t$ -фазы. Процессы образования



новой  $t^*$ -фазы, отличающейся от исходной  $t$ -фазы количеством растворенного стабилизатора, а также генерации кислородных вакансий в результате восстановления  $Ce^{4+}$  до  $Ce^{3+}$  могут быть описаны уравнением (1.12) [188]:



Дополнительный эффект, вызванный изменением степени окисления катионов церия и оказывающий влияние на стабильность фазы  $t-ZrO_2$ , обусловлен сегрегацией катионов, имеющих заряд меньше, чем  $Zr^{4+}$  вблизи границ зерен [189]. Концентрация крупных  $Ce^{3+}$  катионов у границ зерен вызывает обеднение объема зерна стабилизатором. Подробнее влияние сегрегации легирующих добавок на формирование структуры при спекании керамики на основе диоксида циркония описано ниже.

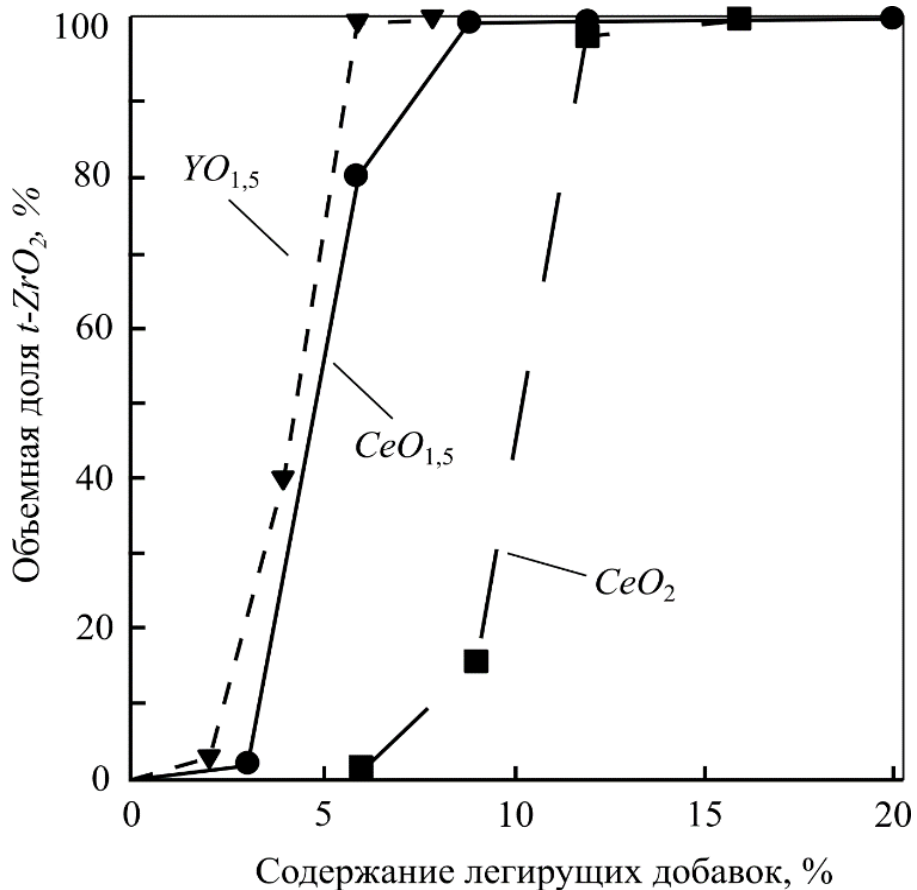


Рисунок 1.9 – Содержание тетрагональной фазы в спеченной диоксидциркониевой керамике в зависимости от количества и типа легирующей добавки (по данным работы [74])

Таким образом, одним из ключевых факторов получения  $ZrO_2$ , легированного  $CeO_2$ , с высокой трещиностойкостью или высокой прочностью является величина парциального давления кислорода в атмосфере спекания.

На сегодняшний день наиболее распространенной стабилизирующей добавкой в  $ZrO_2$ -керамике является оксид иттрия. Особое внимание в литературе уделяется  $ZrO_2$ -керамике, легированной 2–3 мол. % оксида иттрия [37, 41, 190–196]. Практический интерес к этой керамике обусловлен возможностью получения высоких значений прочности ( $\sim 1300$  МПа для керамики, полученной методом ГИП, и  $\sim 900$  МПа для материала, сформированного методом свободного спекания [193, 197, 198]). Согласно данным *K. Tsukuma* и *T. Takahata* [190], прочность  $3Y-ZrO_2$  керамики, полученной методом горячего изостатического прессования, может достигать  $\sim 1700$  МПа. Вместе с тем, значения  $K_{1C}$   $3Y-ZrO_2$  керамики находятся в диапазоне от 4 до 6 МПа $\cdot\sqrt{м}$ , что в 2–3 раза меньше трещиностойкости  $12Ce-ZrO_2$ -керамики.

Стабилизация тетрагональной фазы за счет образования кислородных вакансий и искажения кристаллической решетки крупными ионами  $Y^{3+}$  может ограничивать эффективность трансформационного упрочнения. Наиболее высокие значения трещиностойкости ( $\sim 10$  МПа $\cdot\sqrt{м}$ )  $Y-ZrO_2$ -керамики соответствуют составам с содержанием оксида иттрия от 1,5 до 2 мол. %. Прочность таких материалов на 300–400 МПа ниже, чем прочность  $3Y-ZrO_2$ -керамики.

Как указывалось выше, размер зерен диоксида циркония оказывает влияние на его фазовый состав и, соответственно, на механические свойства. В работе [199] за счет варьирования температуры спекания от 1450 до 1850 °C получены образцы  $3Y-ZrO_2$ -керамики с размерами зерен в диапазоне от 0,3 до 10 мкм. Склонность к преобразованию фазы  $t-ZrO_2$  резко возрастает с увеличением размеров зерен от 0,3 до 0,6 мкм и практически не изменяется в диапазоне от 0,6 до 5,1 мкм. С увеличением температуры спекания также возрастает объемная доля кубического диоксида циркония. При размере зерен  $\sim 10$  мкм состав спеченных образцов представлен фазами  $c-ZrO_2$  и  $m-ZrO_2$ . Образование диоксида циркония моноклинной модификации вызывает растрескивание материалов при их ох-

лаждении от температуры спекания. Представленная авторами зависимость трещиностойкости образцов от температуры спекания и, соответственно, от размеров зерен и фазового состава имеет общие черты с характером изменения трансформируемости.

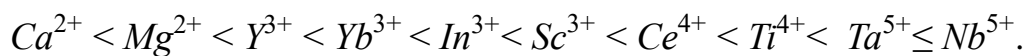
*К. Matsui* и др. [195] методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что при спекании  $ZrO_2$ , легированного 2 и 3 мол. %  $Y_2O_3$ , проявляется значительная химическая неоднородность  $Y_2O_3$  между центральными зонами зерен и их границами. Диффузионное перераспределение легирующей добавки в объеме зерен тетрагонального диоксида циркония приводит к насыщению границ зерен катионами иттрия. Авторы отмеченной работы показали, что локализация ионов иттрия вблизи границ зерен может приводить к образованию кубического  $ZrO_2$ . В работах [196, 200] сообщается, что уменьшение содержания катионов иттрия в объеме зерна  $t-ZrO_2$ -фазы может снизить термодинамическую устойчивость тетрагональной модификации диоксида циркония и спровоцировать спонтанное  $t \rightarrow m$  превращение.

Согласно результатам моделирования, опубликованным в работе [201], движущей силой процесса сегрегации  $Y^{3+}$  на границах зерен  $ZrO_2$  может являться стремление системы к снижению кулоновского отталкивания между ионами за счет снижения локальной деформации кристаллической решетки. При этом сегрегация только катионов примеси является энергетически невыгодной. Снижение локальной деформации решетки осуществляется путем одновременной сегрегации примесных катионов и кислородных вакансий.

В работе [202] методом математического моделирования показано, что сегрегация кислородных вакансий предшествует сегрегации катионов примеси. Авторы работы предполагают, что доминирующий механизм сегрегации катионов примеси на границах зерен связан с сегрегацией вакансий и взаимодействием между вакансиями и ионами примеси. В работе [203] на примере моделирования границ зерен диоксида циркония, легированного ионами  $Al^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $La^{3+}$ , показано, что при низких концентрациях легирующих добавок катионы  $Zr^{4+}$  и  $Me^{3+}$  располагаются на энергетически выгодных позициях независимо от вида добавки.

С практической точки зрения эффект сегрегации примесных катионов может использоваться для контролируемого изменения размеров зерен диоксида циркония во время спекания. Препятствие укрупнению зеренной структуры при спекании за счет сегрегации катионов особенно ярко проявляется в  $t\text{-ZrO}_2$ -керамике, легированной 2–3 мол. % оксида иттрия. Формирование мелкозернистой структуры обеспечивается не только ограничением зернограничной диффузии за счет сегрегированных катионов иттрия, но и эффектом пиннинга границ зерен за счет выделений кубического диоксида циркония (*эффект закрепления Зенера*) [195]. S. Deу и др. [204] использовали эффект сегрегации для получения нанокристаллического кубического диоксида циркония, стабилизированного 12 мол. % оксида иттрия, путем его дополнительного легирования небольшими добавками оксида лантана.

S. Hwang и I. Chen [189] показали, что при спекании диоксида циркония, легированного оксидами металлов MeO и Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, всегда будет иметь место сегрегация катионов примеси у границ зерен. На примере 12Ce-ZrO<sub>2</sub>-керамики, легированной небольшим количеством различных оксидов, экспериментально показано, что размер зерен спеченного диоксида циркония зависит от ионного радиуса, степени окисления и растворимости примесных катионов. Размер зерен возрастает при уменьшении ионного радиуса и увеличении степени окисления замещающего катиона:



В работе [195] установлено, что введение в 3Y-ZrO<sub>2</sub>-керамику малых добавок оксида алюминия или оксида германия (~ 0,3 мол. %) способствует интенсификации уплотнения на начальной стадии спекания (~ 1200 °C). Исследователи зафиксировали корреляцию между повышением скорости уплотнения, увеличением размеров зерен и сегрегацией ионов Al<sup>3+</sup>. Скорость уплотнения в 3Y-ZrO<sub>2</sub>-керамике определяется диффузией катионов Zr<sup>4+</sup> и Y<sup>3+</sup>. Ионы Al<sup>3+</sup>, сегрегированные на границах зерен, увеличивают зернограничную диффузию и ускоряют рост зерен керамического материала. Этот результат противоречит теории подавления

роста зерен при повышении энергии, требуемой для миграции их границ под действием примесных катионов. Однако подобные выводы были сделаны и в работе [205]. Авторы полагают, что сегрегация ионов, имеющих радиус меньший, чем радиус  $Zr^{4+}$  и  $Y^{3+}$ , способствует увеличению зернограничной диффузии. Авторы работы [206] показали, что введение смеси оксидов лантана, празеодима и неодима способствует увеличению скорости уплотнения при спекании диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия.

Анализ литературных данных позволил установить, что на практике для реализации трансформационного упрочнения важным является контроль температуры  $t \rightarrow m$  фазового превращения. Все описанные методы стабилизации изменяют значения температуры начала и конца мартенситного превращения. Прогноз изменения температуры начала мартенситного  $t \rightarrow m$  превращения в зависимости от количества легирующих добавок основан на анализе метастабильных диаграмм состояния.

В качестве примера на рисунке 1.10 представлена диаграмма состояния системы  $ZrO_2-Y_2O_3$ . Пунктирной линией на ней показано изменение температуры  $t \rightarrow m$  превращения в зависимости от количества оксида иттрия. Несмотря на то, что температура фазового превращения  $3Y-ZrO_2$  ( $\sim 6$  мол.  $YO_{1,5}$  %) составляет примерно  $300^\circ C$ , непосредственного превращения при охлаждении керамики не происходит. Перестройка кристаллической решетки в этом случае выгодна энергетически, но кинетически этот процесс ограничен. Таким образом, тетрагональная модификация  $ZrO_2$ , легированного 3 мол. % оксида иттрия, фиксируется при комнатной температуре, но при этом является метастабильной.

## 1.5 Низкотемпературная деградация диоксида циркония

Эффект  $t \rightarrow m$  фазового превращения под действием механических напряжений обеспечивает высокую прочность и трещиностойкость керамических материалов на основе диоксида циркония. Для его реализации структура диоксида циркония должна состоять преимущественно из зерен метастабильной тетраго-

нальной фазы. Метастабильность структуры  $ZrO_2$  является причиной склонности керамических материалов на его основе к спонтанным фазовым превращениям в поверхностных слоях материала под воздействием окружающей среды. В частности, развитие фазовых преобразований существенно ускоряется под действием паров воды.

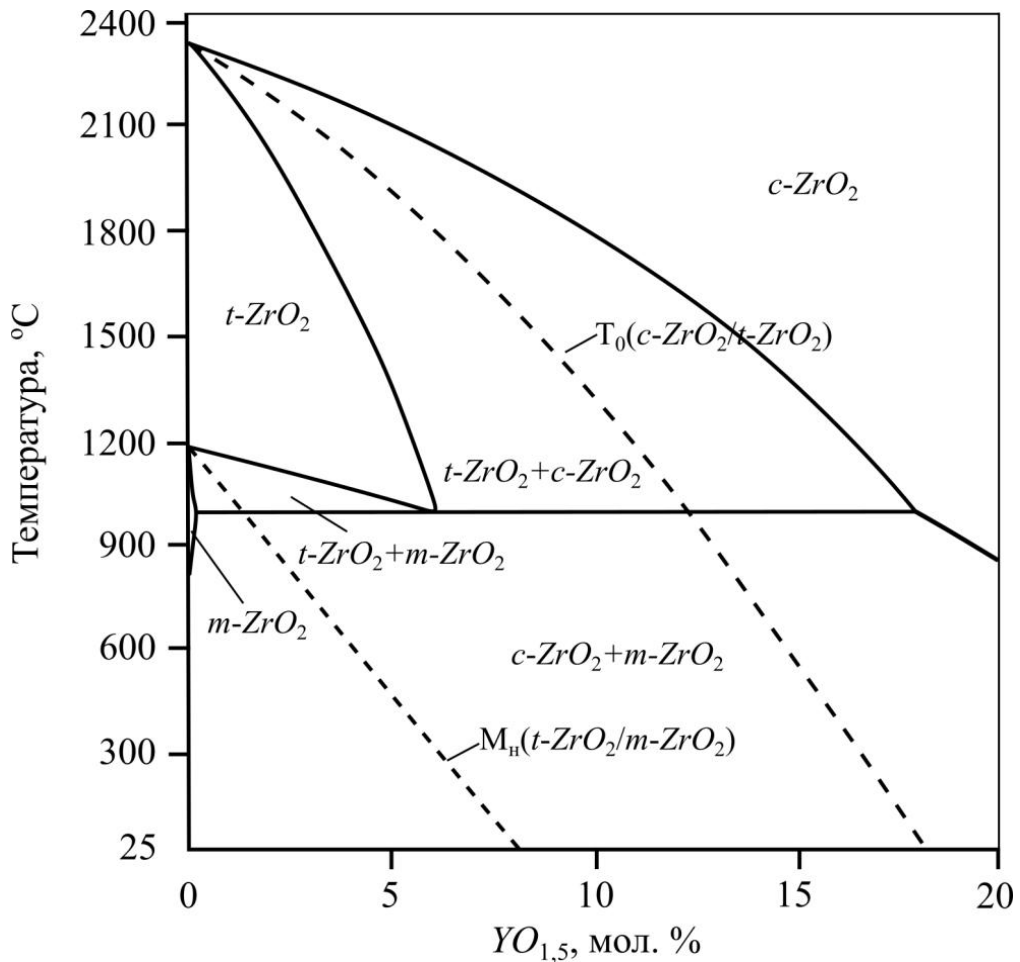


Рисунок 1.10 – Метастабильная диаграмма состояния  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$  (по данным работы [37])

Процесс превращения отдельных зерен начинается с поверхности материала. Объемный эффект  $t \rightarrow m$  превращения вызывает появление в поверхностных слоях материала растягивающих напряжений, которые локализуются на границах зерен. Релаксация растягивающих напряжений осуществляется путем появления между соседними зернами микротрещин. Вследствие ослабления границ происходит выкрашивание трансформированных зерен и проникновение паров воды

вглубь материала [37]. Развитие этого процесса ведет к падению механических свойств керамики. В зарубежной научно-технической литературе это явление получило название «низкотемпературная деградация / гидротермальное старение» [37]. Необходимость строгого контроля спонтанных превращений на поверхности  $ZrO_2$ -керамики связана с потенциальным увеличением шероховатости поверхности и ухудшением ее триботехнических характеристик.

В работе [207] подробно изучены механизмы, объясняющие особенности развития структурных преобразований в направлении от поверхности керамического тела вглубь материала. Показано, что данный процесс развивается последовательно и связан со сдвиговым характером превращения. Деградация начинается с образования в зернах первых мартенситных пластин. После зарождения первичных пластин моноклинной фазы превращение распространяется по всему объему зерна вплоть до межзеренной границы. На рисунке 1.11 схематически показано, что сопряжение мартенситной пластины с межзеренной границей сопровождается подъемом части зерна и образованием растягивающих напряжений вследствие сдвигового характера превращения. Если напряжения превышают уровень когезионной прочности границ зерен, то релаксация напряжений протекает путем образования микротрещин. Развитие трансформационного преобразования по внешней поверхности соседних зерен облегчается в случае, если они имеют близкую кристаллографическую ориентацию.

Вглубь материала трансформационный процесс развивается по двум механизмам. Один из них проявляется после частичного преобразования зерна, расположенного на поверхности материала. Снятие напряжений за счет возникновения микротрещин на границах зерен способствует дальнейшему преобразованию внутри зерна (соседние зерна больше не связаны друг с другом и легко трансформируются). Второй механизм основан на «автокаталитическом» («*autocatalytic propagation mechanism*») характере трансформации. Мартенситная пластина, возникающая в объеме определенного зерна и расположенная перпендикулярно поверхности тела, вызывает образование напряжений в нижележащем зерне и, как следствие, дальнейшее трансформационное преобразование [207].

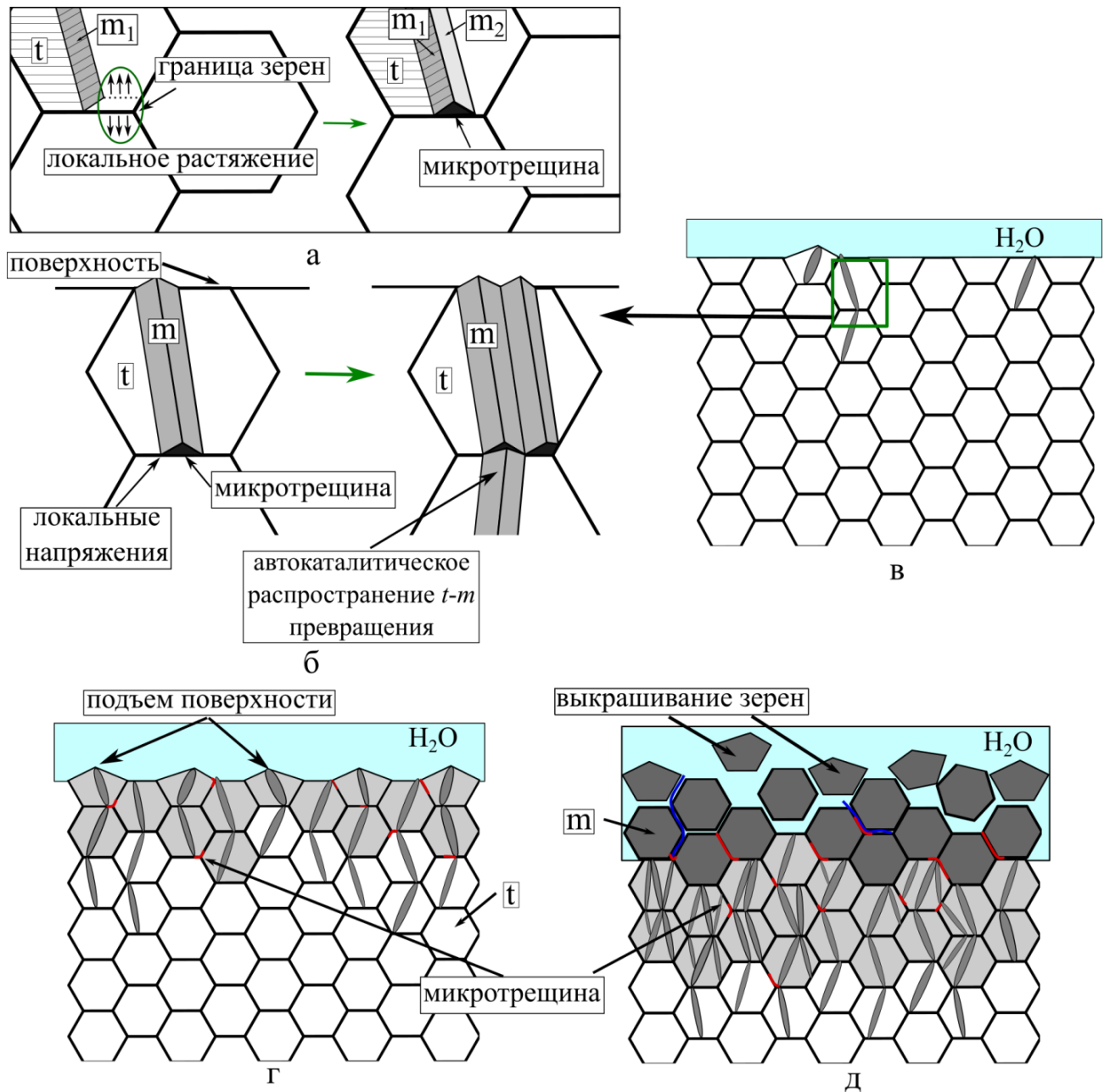


Рисунок 1.11 – Механизмы образования микротрещин (а), развития  $t \rightarrow m$  превращения между соседними зёрнами (б) и схема развития  $t \rightarrow m$  преобразования, обусловленного воздействием воды, с поверхности вглубь материала (в, г, д) (по данным работы [207])

Известно, что  $t\text{-ZrO}_2$ , стабилизированный оксидом иттрия, подвержен низкотемпературной деградации (рисунок 1.12) [208]. В настоящее время в литературе наибольшее распространение получили несколько моделей, которые объясняют спонтанное  $t \rightarrow m$  превращение на поверхности спеченной  $3Y\text{-ZrO}_2$ -керамики. Подробное их обсуждение представлено в работах [37–39]. Одна из наиболее при-



знанных моделей, объясняющих влияние паров воды на стабильность фазового состава  $ZrO_2$ , стабилизированного оксидом иттрия, основана на заполнении кислородных вакансий  $OH^-$  группой в решетке  $ZrO_2$  [37].

В общем случае на кинетику низкотемпературной деградации диоксида циркония оказывают влияние такие факторы, как размер зерен, пористость и природа легирующих добавок [209]. Например, в работе [198] показано, что при размере зерен диоксида циркония менее 300 нм материал имеет низкую склонность к спонтанному  $t \rightarrow m$  превращению. Результаты работы [210] свидетельствуют о незначительном изменении прочности  $3Y-ZrO_2$ -керамики с размером зерен до 210 нм после гидротермальной обработки. Вместе с тем, показано [211], что зависимость содержания  $m-ZrO_2$  (после гидротермального старения) от размера зерен керамики на основе диоксида циркония, легированного оксидом иттрия, может иметь  $U$ -образный характер. После 100 часов старения при 120 и 80 °C в образцах с размерами зерен от 0,6 до 0,8 мкм содержание  $m-ZrO_2$ -фазы было меньше, чем в материалах с размером зерен 0,5 мкм. Авторы обзорной работы [212] полагают, что такой характер поведения материалов может быть связан с количеством центров зарождения моноклинного  $ZrO_2$ . Границы зерен в данном случае рассматриваются как места преимущественного зарождения кристаллов  $m-ZrO_2$ . Исходя из термодинамических представлений, снижение размеров зерен повышает стабильность  $t-ZrO_2$ , в то время как с позиции кинетики превращения, снижение размеров зерен может рассматриваться как фактор, способствующий  $t \rightarrow m$  превращению. В то же время авторы работы [212] отмечают, что особенности, наблюдаемые в [211], могут быть обусловлены различием пористости материалов.

В работе [213] было показано, что стойкость  $3Y-ZrO_2$ -керамики к старению можно повысить, микролегируя материал катионами алюминия, скандия, неодима или лантана. Влияние на кинетику старения оказывает как размер катиона микролегирующей добавки, так и ее содержание. Наибольшая устойчивость  $3Y-ZrO_2$  к старению была достигнута при легировании материала 0,4 мол. % оксидов лантана или неодима. В работе [214] показано, что добавка оксида иттербия способст-

вует повышению стабильности фазового состава  $3Y-ZrO_2$ -керамики в процессе низкотемпературного старения.

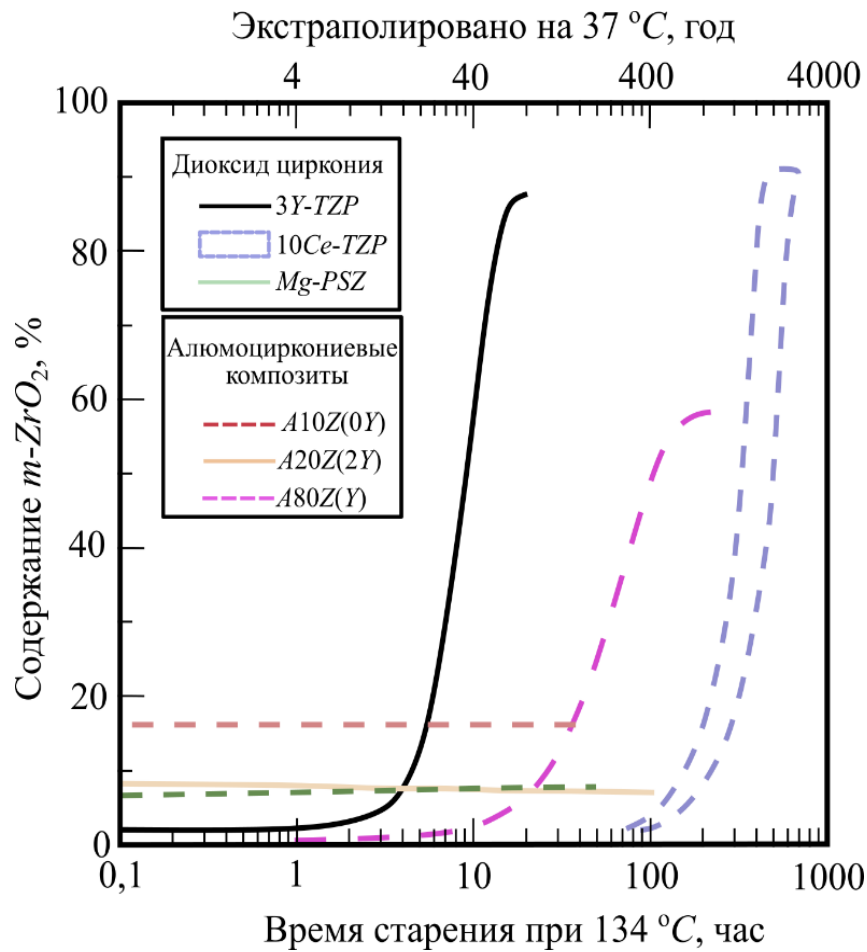


Рисунок 1.12 – Кинетика низкотемпературной деградации керамических материалов типа  $3Y-ZrO_2$ ,  $10Ce-ZrO_2$ ,  $Mg-ZrO_2$  и алюмоциркониевой керамики (по данным работы [208])

В отличие от спеченной  $t-ZrO_2$ -керамики, устойчивость к превращению под действием паров воды соединения  $t-ZrO_2$ , распределенного в алюмооксидной матрице, слабо зависит от способа его стабилизации. По данным работы [215] при испытаниях на ускоренное старение рост содержания моноклинной фазы относительно мал даже при выдержке длительностью 100 часов. В работе [216] показано, что при старении ZTA-керамики (оксид алюминия, упрочненный диоксидом циркония), содержащей 15 об. %  $ZrO_2$ , при старении в течение 2000 часов доля  $m$ -фазы изменяется незначительно. В то же время отмечается, что способ стабилиза-

ции  $t$ -фазы оказывает влияние на фактическое фазовое состояние спеченных керамических материалов и, соответственно, на их механические свойства.

Важным фактором, определяющим стойкость алюмоциркониевой керамики к низкотемпературной деградации, является гомогенность распределения структурных составляющих. В присутствии в спеченной керамике зон со скоплениями  $ZrO_2$ , зерна этой фазы будут являться центрами  $t \rightarrow m$  превращения. Связано это, в первую очередь, с ослаблением влияния жесткой матрицы на стабильность тетрагонального диоксида циркония [217].

Согласно действующему стандарту ГОСТ Р ИСО 6474-2-2014 [218], массовая доля стабилизированного  $ZrO_2$  в алюмоциркониевой керамике, рекомендуемой для изготовления имплантатов, не должна превышать 30 масс. %. Тем не менее, высокий уровень прочности и трещиностойкости, характерный для алюмоциркониевых керамических материалов, содержащих большее количество  $3Y-ZrO_2$ , позволяет считать их перспективными материалами. В работе [219] приведены результаты исследования процесса низкотемпературной деградации структуры в поверхностных слоях эндопротезов головок бедренных суставов, изготовленных из спеченной керамики на основе диоксида циркония, упрочненного оксидом алюминия. Приведенные в статье данные свидетельствуют о том, что при испытаниях на ускоренное старение фазовое превращение в керамике развивается в 3 раза медленнее, чем в спеченной  $3Y-ZrO_2$ -керамике.

Сложность сравнения результатов исследований, представленных в литературе, связана с различием технологий, применяемых для получения экспериментальных образцов, и крайне малым количеством публикаций, в которых проведены исследования в широком диапазоне концентраций  $3Y-ZrO_2$  в  $Al_2O_3$ .

## **1.6 Композиционные керамические материалы на основе диоксида циркония**

На рисунках 1.13 – 1.15 приведены значения предела прочности при изгибе, трещиностойкости и твердости различных композиционных материалов в зависи-



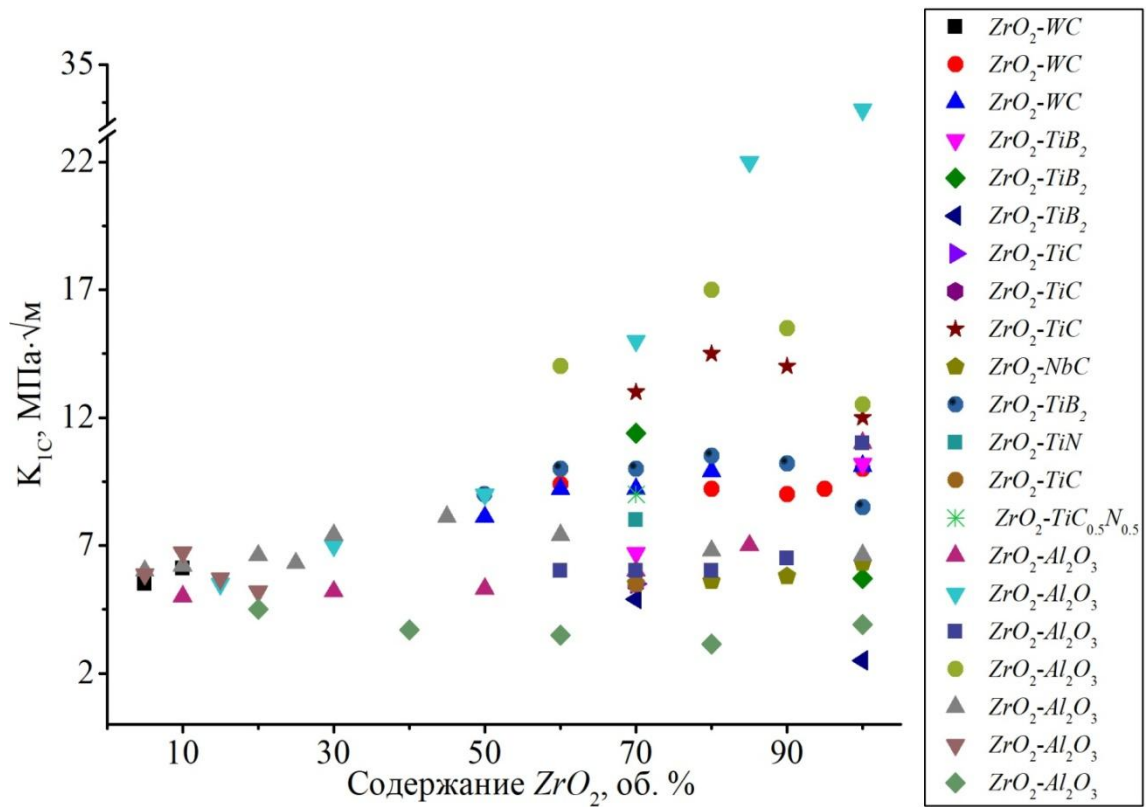


Рисунок 1.14 – Трещиностойкость различных керамических материалов систем  $ZrO_2$ -X, где X – WC, TiB<sub>2</sub>, TiC, NbC, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

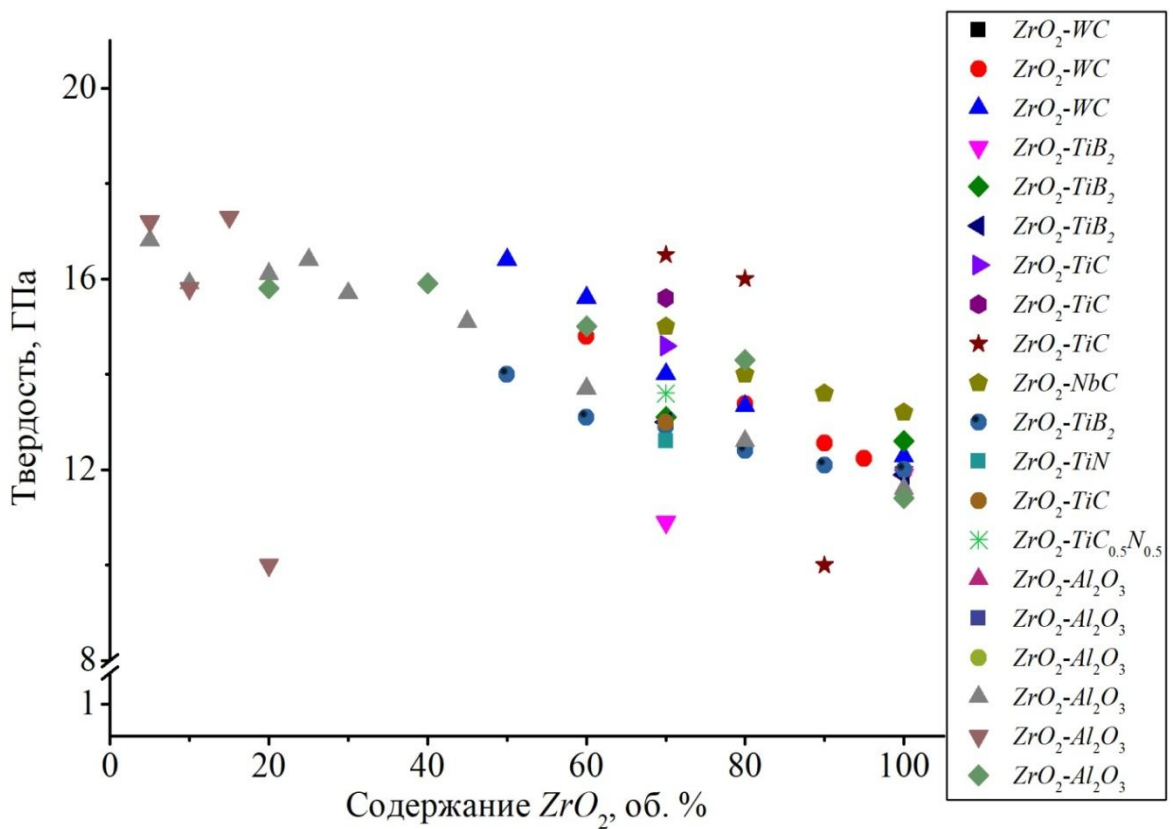


Рисунок 1.15 – Твердость различных керамических материалов систем  $ZrO_2$ -X, где X – WC, TiB<sub>2</sub>, TiC, NbC, TiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таблица 1.3 – Расшифровка обозначений, соответствующих рисункам 1.13 – 1.15

	Упрочнитель/ матрица	Легирование $ZrO_2$ , мол. %	Спекание	Ист.
■	WC	3 мол. % $Y_2O_3$ + нелегированный	ГП	[220]
●	WC	3 мол. % $Y_2O_3$ + нелегированный	ГП	[221]
▲	WC	2 $Y_2O_3$	ГП	[222]
▼	$TiB_2$	2 $Y_2O_3$	ГП	[223]
◆	$TiB_2$	2,5 $Y_2O_3$	ГП	
▶	$TiB_2$	3 $Y_2O_3$	ГП	
◀	$TiC^*$	3 $Y_2O_3$	Свободное	[224]
◆	$TiC^*$	3 $Y_2O_3$	ГИП***	
★	$TiC$	3 $Y_2O_3$	ГП	[225]
◆	$NbC$	3 $Y_2O_3$	ГП	[226]
●	$TiB_2$	2,8 $Y_2O_3$	ГП	[227]
■	$TiN$	2,8 $Y_2O_3$	ГП	
●	$TiC$	2,8 $Y_2O_3$	ГП	
✱	$TiCN$	2,8 $Y_2O_3$	ГП	
▲	$Al_2O_3$	3 $Y_2O_3$	ГИП***	[190]
▼	$Al_2O_3$	12 $CeO_2$	Свободное	
■	$Al_2O_3^*$	2 $Y_2O_3$	ГИП***	[228]
●	$Al_2O_3^*$	2 $Y_2O_3$	ГИП***	
▲	$Al_2O_3$	2 $Y_2O_3$	ГП	[15]
▼	$Al_2O_3$	0 $Y_2O_3$	ГП	
◆	$Al_2O_3$	7,5 $Y_2O_3$	ГП	

\* масс. %, \*\* ГП – горячее прессование, \*\*\* ГИП- горячее изостатическое прессование

Наиболее широкое распространение получили алюмоциркониевые композиционные материалы. Согласно результатам, опубликованным *K. Tsukuma* и *T. Takahata* [190], при консолидации методом горячего изостатического прессования предел прочности такой керамики может достигать 2500 МПа. Следует подчеркнуть, что до сих пор убедительного объяснения данного феномена в литературных источниках не представлено. По этой причине в настоящее время актуальными являются исследования, направленные на изучение структуры и свойств алюмоциркониевой керамики, полученной по технологии горячего изостатического прессования.

Важное значение исследований алюмоциркониевой керамики обусловлено также тем, что этот материал одобрен для получения износостойких, прочных и

химически стойких биоимплантатов [6, 56].

*J. Wang* и *R. Stevens* в своей обзорной работе [6] выделяют 4 группы ZTA керамики (в зарубежной научной литературе общепринятым обозначением керамики на основе оксида алюминия, упрочненного диоксидом циркония, является аббревиатура ZTA – «*zirconia toughened alumina*») в зависимости от микроструктуры:

- 1) оксид алюминия, упрочненный включениями нестабилизированного диоксида циркония;
- 2) оксид алюминия, упрочненный включениями стабилизированного диоксида циркония;
- 3) оксид алюминия, упрочненный скоплениями частиц диоксида циркония размером от 5 до 10 мкм;
- 4) дулексная структура с матрицей из оксида алюминия и сферическими включениями диоксида циркония размером ~ 50 мкм.

Материалы, имеющие дулексную структуру (4 группа), обладают относительно высокой трещиностойкостью. Однако крупный размер зерен и неомогенность распределения упрочнителя в хрупкой матрице, являются факторами, снижающими прочностные свойства материалов. Реальное практическое применение нашли только материалы, которые в соответствии с приведенной классификацией относятся к 1 и 2 группе.

Несмотря на большое количество работ, в которых приведены результаты исследований механических свойств ZTA-керамики, прогнозировать проявление того или иного механизма повышения трещиностойкости достаточно сложно. Например, авторы работы [19] связывают повышение трещиностойкости композиционного материала « $Al_2O_3$  – 15 об. % нестабилизированного  $ZrO_2$ » до  $10 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$  с формированием микротрещин при охлаждении материала от температуры спекания за счет разницы в КТЛР оксида алюминия и диоксида циркония. В этом случае высокая концентрация растягивающих напряжений вблизи включений диоксида циркония вынуждает трещину двигаться от одного включения к другому, тем самым изменяя траекторию движения фронта трещины. Дополнительно мик-

ротрещины могут возникать вследствие фазового  $t \rightarrow m$  превращения включений диоксида циркония при нагружении материала.

В работе [4] отмечается, что высокий уровень трещиностойкости ZTA-керамики обеспечивается суммарным вкладом трансформационного упрочнения и ветвления магистральной трещины по микротрещинам, формирующимся на границах зерен оксида алюминия и диоксида циркония. С другой стороны, авторы работы [230] выделяют трансформационное упрочнение как доминирующий механизм повышения трещиностойкости композиционных материалов  $Al_2O_3$ -10 об. % нестабилизированного  $ZrO_2$ . В то же время при изучении композита  $Al_2O_3$ -10 об. %  $3Y-ZrO_2$  активные механизмы повышения трещиностойкости не выявлены.

Исходя из имеющихся в литературе сведений о механизмах повышения трещиностойкости алюмоциркониевой керамики, можно выделить основные подходы к управлению ее структурой и вязкостью разрушения. Один из них основан на изменении механизма стабилизации  $t-ZrO_2$  составляющей, второй связан с введением в керамику структурных элементов в виде пластин или вискеро́в.

Согласно литературным данным, повышение трещиностойкости ZTA-керамики можно обеспечить введением оксидов хрома [231], тантала [232], церия [233], стронция [174]. Интерес представляют результаты работ [231, 234, 235], в которых показано, что добавление небольшого количества оксида хрома увеличивает трещиностойкость и твердость ZTA-керамики. При этом механизм влияния оксида хрома на механические свойства ZTA-керамики не ясен. Следует отметить, что в ZTA-керамике производства «*Biolog Delta*», применяемой для изготовления пар трения эндопротезов тазобедренных суставов, также присутствует добавка оксида хрома. Тем не менее, авторы работы [236] убедительно доказали, что в действительности добавка оксида хрома не оказывает влияния на твердость и трещиностойкость керамики, а повышение свойств, зафиксированное в ранних работах, обусловлено технологическими особенностями изготовления образцов (влияющими на размер зерен и плотность материалов) и использованными методами испытаний.



В работе [237] показано, что введение 10 об. % оксида алюминия в виде вискероов положительно сказывается на трещиностойкости  $3Y-ZrO_2$  ( $9,4 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ ) и  $12Ce-ZrO_2$  ( $11,6 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ ) керамики. Основным механизмом повышения трещиностойкости материала  $3Y-ZrO_2 + 10 \text{ об. \%}$  вискероов  $Al_2O_3$  является отклонение фронта трещины от прямолинейного развития. Вместе с тем прочность такого материала падает почти в два раза. Подобный механизм повышения трещиностойкости композитов можно реализовать при введении волокон оксида алюминия [238, 239]. В работе [240] показано, что композиционный материал состава  $Ce-ZrO_2/8 \text{ об. \% } Al_2O_3/8 \text{ об. \% } SrAl_{12}O_{19}$  обладает высокими показателями трещиностойкости и прочности. Уровень трещиностойкости керамики этого типа определяется суммарным влиянием механизмов, основанных на трансформационном упрочнении и отклонении фронта трещины пластинами гексаалюмината стронция.

В работе [241] обсуждается влияние соотношения фаз типа  $t-ZrO_2$  и  $m-ZrO_2$  на механические свойства ZTA- керамики. Использование смеси порошков  $3Y-ZrO_2$  и  $m-ZrO_2$  в равном соотношении способствует приросту прочности спеченных керамических материалов составов  $Al_2O_3 - 10 \text{ об. \% } ZrO_2$  и  $Al_2O_3 - 25 \text{ об. \% } ZrO_2$  до  $\sim 900 \text{ МПа}$ . При этом максимальным уровнем трещиностойкости обладает материал, полученный введением в оксид алюминия 12 об. %  $m-ZrO_2$ .

На рисунках 1.16 и 1.17 показаны значения предела прочности и трещиностойкости различных алюмоциркониевых керамик (расшифровка обозначений приведена в таблице 1.4). Анализ результатов измерения механических свойств осложняется различием в технологиях изготовления материалов и методиках испытаний.

Следует отметить, что результаты прочностных испытаний, проведенных по различным схемам, в большинстве случаев сравнимы, поскольку зависимости между пределом прочности и методикой испытаний материалов известны. Например, значения предела прочности, полученные при испытаниях по схеме четырехточечного изгиба, в среднем на 30 % ниже по сравнению с данными, полученными методом трехточечного изгиба [242]. В общем случае увеличение содержания в алюмоциркониевой керамике диоксида циркония, легированного 2–3 мол. %

оксида иттрия, способствует повышению предела прочности материалов.

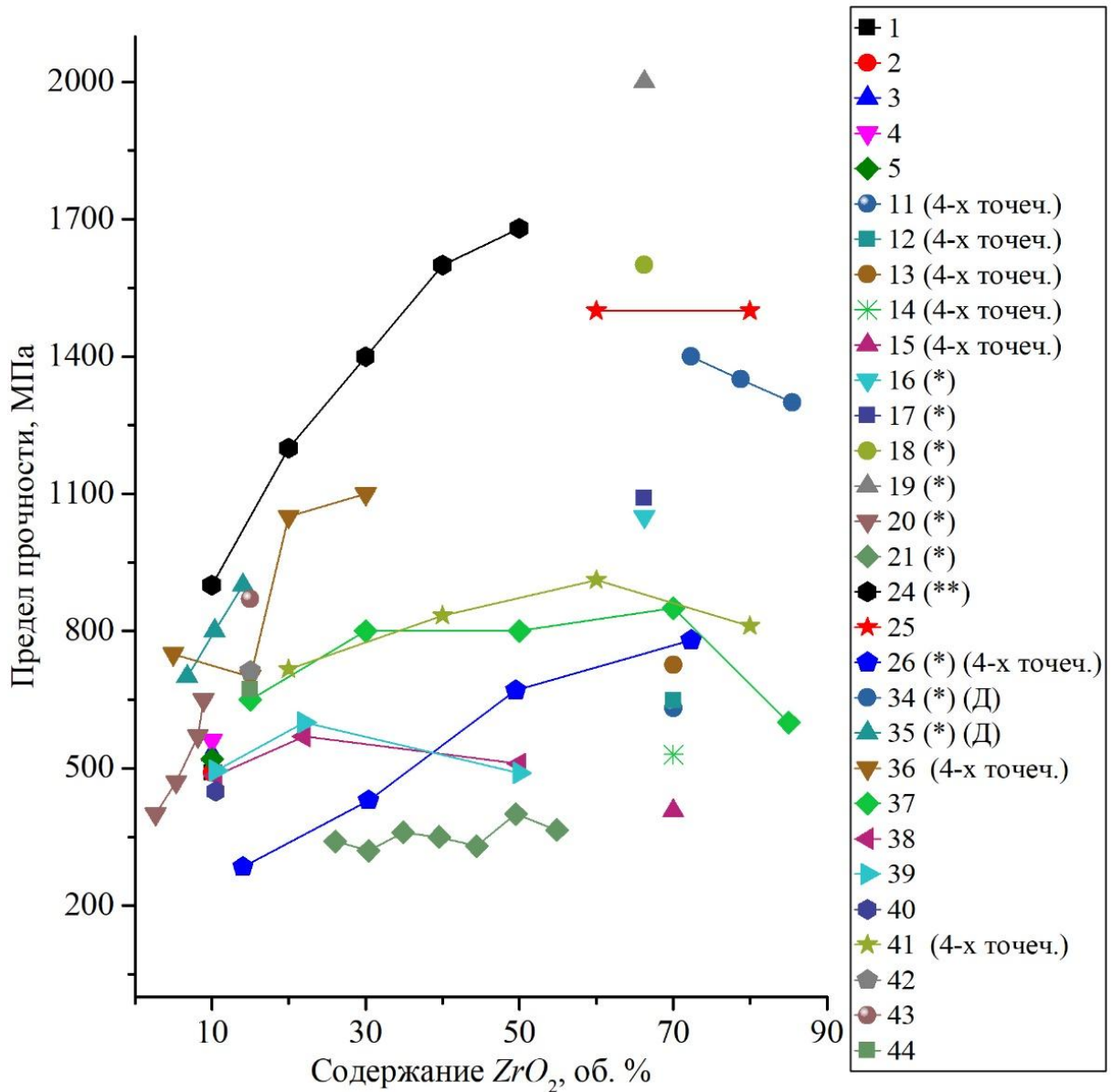


Рисунок 1.16 – Предел прочности при изгибе алюмоциркониевых керамических материалов (\* - в источнике использовались масс. %, на рисунке масс. % пересчитаны в об. %, \*\* - мол. %, (Д) - двухосный изгиб диска, остальные значения получены при испытаниях по схеме нагружения трехточечным изгибом)

Как показано на рисунке 1.17, численные значения трещиностойкости алюмоциркониевой керамики находятся на уровне  $4-7 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ . Тем не менее, корреляция между значениями трещиностойкости, определенными различными методами, часто не прослеживается. Это не позволяет однозначно прогнозировать как рациональное содержание диоксида циркония, так и способ его стабилизации.

Наиболее достоверные значения трещиностойкости керамики можно определить, вероятно, при испытании балок с односторонним V-образными боковыми надрезами (далее по тексту, метод *SEVNB*) [240]. Следует, однако, подчеркнуть, что в исследовательских работах измерение трещиностойкости по методу *SEVNB* широкого распространения не нашло, что связано с высокой трудоемкостью подготовки образцов.

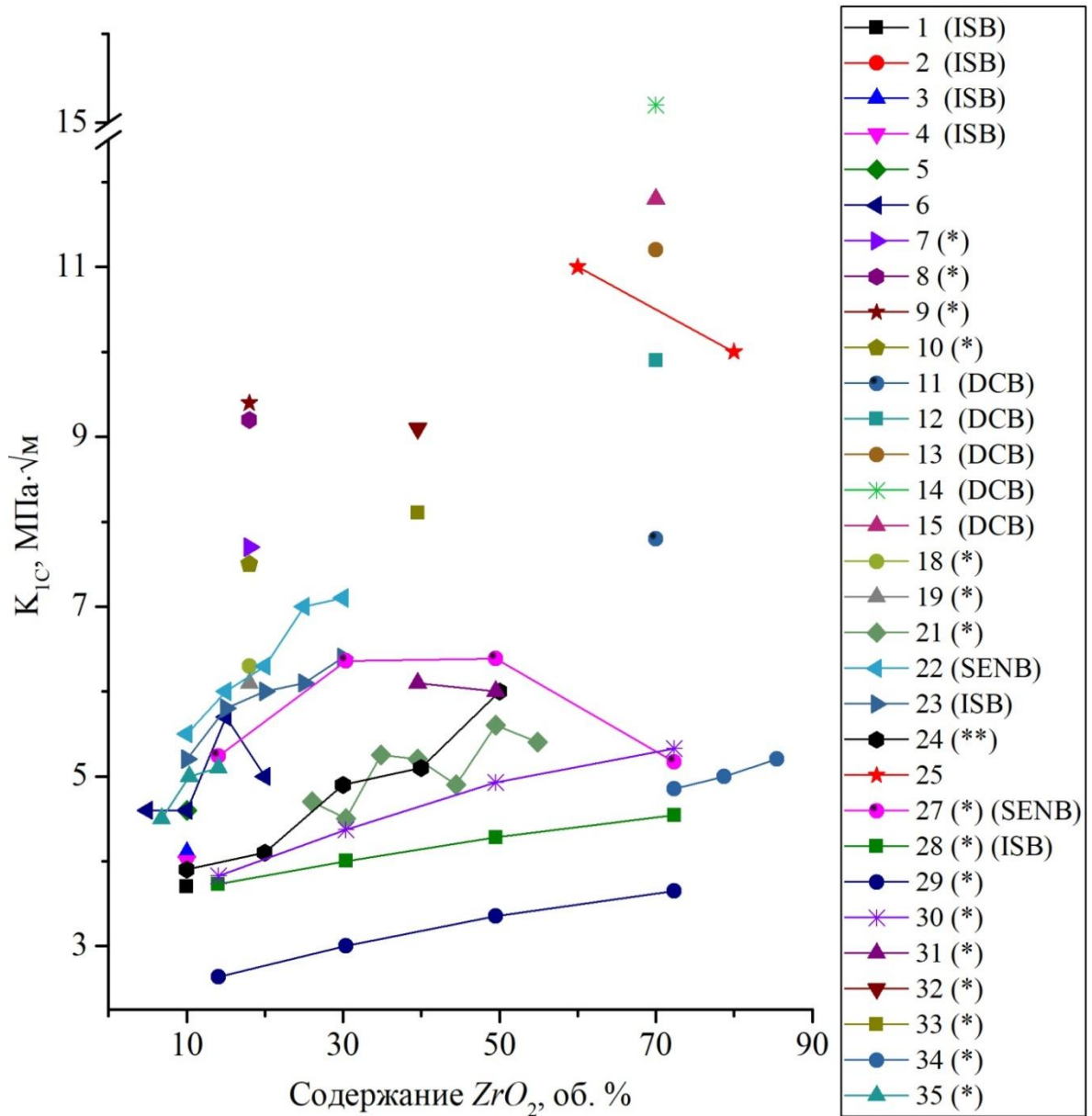


Рисунок 1.17 – Трещиностойкость алюмоциркониевых керамических материалов (\* - в источнике использовались масс. %, на рисунке масс. % пересчитаны в об. %, \*\* - мол., ISB – изгиб балки с концентратором, нанесенным индентором Виккерса, DCB – испытание двухконсольной балки, SENB – изгиб балки с надрезом. Остальные значения получены методом индентирования)

Таблица 1.4 – Расшифровка обозначений, приведенных на рисунках 1.16 и 1.17

		Легирование $ZrO_2$	Спекание	Примеч./Добавки	Ист.
■	1			$T_c$ 1475 °C	[243]
●	2			$T_c$ 1500 °C	
▲	3	-	Свободное	$T_c$ 1525 °C	
▼	4			$T_c$ 1550 °C	
◆	5			$T_c$ 1575 °C	
▲	6	3 мол. % $Y_2O_3$	Свободное	-	[244]
▼	7	5.4 мол. % $Y_2O_3$ + 3 масс. % $TiO_2$	Свободное	1 масс. % $CeO_2$	[233]
◆	8			3 масс. % $CeO_2$	
★	9			5 масс. % $CeO_2$	
◆	10			7 масс. % $CeO_2$	
●	11	12 мол. % $CeO_2$	Свободное		[174]
■	12			1 масс. % $SrZrO_3$	
●	13			2 масс. % $SrZrO_3$	
✱	14			4 масс. % $SrZrO_3$	
▲	15			8 масс. % $SrZrO_3$	
▼	16	4 мол. % $YO_{1.5}$ -4 мол. % $CeO_2$	Свободное		[245]
■	17	2.5 мол. % $YO_{1.5}$ -5.5 мол. % $CeO_2$	Свободное		
●	18	4 мол. % $YO_{1.5}$ -4 мол. % $CeO_2$	ГИП	-	
▲	19	2.5 мол. % $YO_{1.5}$ -5.5 мол. % $CeO_2$	ГИП		
▼	20	3 мол. % $Y_2O_3$	Свободное	-	[246]
◆	21	3 мол. % $Y_2O_3$	Свободное	-	[247]
▲	22	12 мол. % $CeO_2$	Свободное	-	[248]
▼	23			-	
●	24	2 мол. % $Y_2O_3$	ИПС	-	[249]
★	25	1.5 мол. % $Y_2O_3$ + $Nd_2O_3$	ГП	-	[250]
◆	26	3 мол. % $Y_2O_3$	Свободное		[251]
●	27				
■	28				
●	29				
✱	30	3 мол. % $Y_2O_3$	Свободное	-	[234]
▲	31				
▼	32	Смесь 3 мол. % $Y_2O_3$ (33.6 масс. % ) + $m-ZrO_2$ (16.4 масс. % )	Свободное	0.5 масс. % $Cr_2O_3$	
■	33			-	
●	34	3 мол. % $Y_2O_3$	Свободное	-	[252]
▲	35	2 мол. % $Y_2O_3$			
▼	36	2 мол. % $Y_2O_3$	ГП	-	[15]
◆	37	12 мол. % $CeO_2$	Свободное	-	[190]
▲	38	3 мол. % $Y_2O_3$ + 0.25 масс. % $Al_2O_3$	Свободное		[253]
▼	39	3 мол. % $Y_2O_3$		-	
◆	40	-			
★	41	3 мол. % $Y_2O_3$	Свободное	-	[254]
◆	42	3 мол. % $Y_2O_3$	ГП		[4]
●	43	-		-	
■	44	$MoO_2$			

Одними из ключевых факторов, оказывающих влияние на прочностные свойства керамики, являются размер и характер локализации технологических дефектов. Например, в таблице 1.5 приведены значения предела прочности 3Y-ZrO<sub>2</sub>-керамики, опубликованные различными авторами. На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что наиболее высокими прочностными характеристиками обладают материалы, полученные из гранулированных порошков.

Таблица 1.5 – Влияние способа подготовки порошка диоксида циркония на предел прочности (при изгибе) спеченной 3Y-ZrO<sub>2</sub>-керамики

Исходный материал	Подготовка порошка	Способ спекания	$\sigma_{\text{изг.}}$ , МПа	Метод испытания	Ист.
Золь-гель из хлоридов	Гранулированный порошок	Свободное	450	4-х точечный изгиб 5×2×26 мм	[255]
TZ-3YB, Tosoh, Япония	Гранулированный порошок 50-60 мкм (коммерческий)	Свободное	760	Двуосный изгиб диска	[256]
TZ-3YB, Tosoh, Япония	Гранулированный порошок 50-60 мкм (коммерческий)	Свободное	1400	Двуосный изгиб диска	[194]
5 масс. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TZP, DCS Dental AG, Швейцария	Спеченные блоки (коммерческие)	ГИП	1165	3-х точечный изгиб	[257]
TZ-3Y Toyo Soda, Япония	Без грануляции	Свободное	300	3-х точечный изгиб 3 x 3 x 30 мм	[258]
TZ-3YB Tosoh, Япония	Гранулированный порошок 50-60 мкм (коммерческий)	Свободное	1020	Двуосный изгиб диска	[259]
ГИП Zmatch Dentaim, Seoul, Корея	Готовые образцы (коммерческие)	-	1450	3-х точечный изгиб 4 × 3 × 45 мм	[260]
TZ-3YB Tosoh, Япония	Гранулированный порошок 50-60 мкм (коммерческий)	Свободное	1020	4-х точечный изгиб 2.5 × 2 × 25 мм	[261]

## Выводы по 1 главе

Выполненный в диссертационной работе анализ литературы свидетельствует о большом объеме исследований по проблемам, связанным с изучением структуры и свойств алюмоциркониевой керамики. В работах отечественных и зарубежных специалистов отмечается, что формирование метастабильной тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в композиционной керамике оказывает существенное влияние на уровень ее механических свойств. Подробный анализ литературных источников позволил сформулировать основные подходы к объяснению механизмов стабилизации диоксида циркония при его синтезе и получению спеченной алюмоциркониевой керамики с заданными механическими свойствами. На основании результатов проведенных исследований предложен ряд перспективных направлений, связанных с разработкой рациональных составов керамических материалов.

1. В зависимости от содержания оксида-стабилизатора и режимов термической обработки в структуре диоксидциркониевой и алюмоциркониевой керамики могут быть сформированы трансформируемая под действием механических напряжений ( $t$ ) или нетрансформируемая ( $t'$ ) фазы  $ZrO_2$  тетрагональной модификации. В керамических материалах на основе  $t'$ - $ZrO_2$  возможна реализация ферроупругого механизма упрочнения («*ferroelastic toughening*»). Однако по сравнению с трансформационным упрочнением («*transformation toughening*») диссипация приложенных напряжений за счет ферроупругости к существенному повышению трещиностойкости керамических материалов не приводит.

2. Формирование метастабильного при комнатной температуре тетрагонального диоксида циркония, не содержащего оксидов-стабилизаторов, возможно с использованием различных методов синтеза. Частичное сохранение тетрагональной фазы при термической обработке продуктов химического осаждения из растворов солей наблюдается в диапазоне температур от  $\sim 400$  до  $\sim 800$  °C.

3. К числу факторов, позволяющих объяснить эффект сохранения тетрагонального диоксида циркония при синтезе, относят:

- влияние размеров частиц  $ZrO_2$ ;
- склонность высокодисперсных частиц к агрегации;
- влияние остаточных анионов (от реагентов / вспомогательных веществ);
- состав газовой смеси, применяемой для термической обработки продуктов синтеза.

4. Исследование механизмов, ответственных за формирование метастабильной тетрагональной фазы нелегированного диоксида циркония при различных способах синтеза порошков, отражено во многих работах отечественных и зарубежных специалистов. Несмотря на это, общепринятых представлений, объясняющих образование тетрагональной или моноклинной фаз в зависимости от условий получения осадка, в литературе сформулировано не было.

5. Прочность алюмоциркониевой керамики, полученной по технологии горячего прессования / горячего изостатического прессования, во многих случаях коррелирует со структурно-фазовым состоянием  $ZrO_2$ -составляющей. Однако при исследовании низкопрочной керамики, изготовленной с использованием технологии сухого прессования и последующего свободного спекания, подобная зависимость в явном виде не установлена. При этом свободное спекание компактов является экономически выгодным способом производства алюмоциркониевой керамики.

6. Ожидаемый прирост трещиностойкости керамики, содержащей метастабильный тетрагональный диоксид циркония, зависит от количественного содержания фазы  $t-ZrO_2$  и уровня напряжений, требуемых для фазового  $t \rightarrow m$  преобразования. В общем случае для формирования заданного количества метастабильной тетрагональной фазы  $ZrO_2$  в керамике с алюмооксидной матрицей необходимо соблюдать баланс между размером зерен диоксида циркония, содержанием и природой стабилизирующей добавки (добавок), а также общим соотношением долей фаз  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ . Разброс данных, опубликованных в литературе, не позволяет однозначно оценить роль способов фазовой стабилизации  $ZrO_2$ -составляющей в формировании комплекса механических свойств алюмоциркониевой керамики,

получаемой по технологии сухого прессования с последующим свободным спеканием.

7. Явление низкотемпературной деградации диоксида циркония ограничивает максимальное содержание  $ZrO_2$ -составляющей в алюмоциркониевой керамике, предназначенной для изготовления эндопротезов высоконагруженных суставов. Вместе с тем высокий уровень прочности и трещиностойкости, характерный для алюмоциркониевых керамических материалов с большим содержанием  $ZrO_2$ , стабилизированного 2–3 мол. % оксида иттрия, позволяет считать их перспективными материалами для изготовления эндопротезов, эксплуатирующихся в тяжелых условиях внешнего нагружения.

8. Совокупность проведенных специалистами исследований не позволяет сформулировать однозначные представления об особенностях проявления низкотемпературной деградации алюмоциркониевой керамики в широком диапазоне составов. Проведение дополнительных исследований позволит реализовать более обоснованный подход к выбору долей  $Al_2O_3$ - и  $ZrO_2$ -составляющих для обеспечения как высокого комплекса механических свойств, так и сопротивления низкотемпературной деградации керамических материалов.



## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данном разделе диссертационной работы представлены материалы, используемые для проведения экспериментальных исследований. Описаны методы синтеза порошков диоксида циркония. Представлена технология получения образцов исследуемых материалов, а также методы их анализа. Приведены показатели плотности и пористости спрессованных и спеченных материалов. Описаны условия проведения испытаний на ускоренное гидротермальное старение, позволяющих оценить стойкость анализируемых керамических материалов к низкотемпературной деградации.

### 2.1 Материалы, используемые для проведения исследований

В качестве прекурсора для синтеза нестабилизированного диоксида циркония в работе использовали коммерческий восьмиводный кристаллогидрат оксихлорида циркония ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ). Фактический состав кристаллогидрата соли определяли методом термогравиметрического анализа. В таблице 2.1 приведены экспериментальные данные, характеризующие потерю массы соли в сравнении с теоретическими значениями.

Синтез нестабилизированного диоксида циркония выполняли методами прямого и обратного осаждения с последующей прокалкой осадка. Осаждение проводили из водных растворов оксихлорида циркония с различной концентрацией соли 25 %-ным водным раствором аммиака. Продукты осаждения обрабатывались водой, этиловым или изопропиловым спиртами. Обработанный осадок отделялся от промывной жидкости методом вакуумного фильтрования. Продукт осаждения подвергался сушке при 80 °C в течение 5 часов. Термическую обработку проводили в камерной печи при температурах от 450 до 900 °C. Содержание остаточных хлорид-ионов оценивали с использованием индикаторов *QUANTOFIX Chloride*. Для исследований использовали как высушенные продукты осаждения,

так и термически обработаны порошки. В таблице 2.2 приведены условия синтеза образцов для исследований.

Таблица 2.1– Изменение массы образца оксихлорида циркония при сканировании в ячейке СТА

Стадия	Температура, °С	Потеря массы, %	Теор. потеря массы, %	Потеря молекул воды	Формула
1	50–70	4,2	5,6	1	гептагидрат- $ZrOCl_2$
2	87–119	22,1	22,4	4	тетрагидрат- $ZrOCl_2$
3	125–170	38,1	39,1	7	моногидрат- $ZrOCl_2$
4	185–210	42,6	44,7	8	$ZrOCl_2$
5	210–470	59,6	61,7	-	$ZrO_2$

Для получения композиционных алюмоциркониевых керамических материалов использовали высокодисперсный порошок  $ZrO_2$  (полученный методом прямого осаждения из 1 М водных растворов оксихлорида циркония водным раствором аммиака с отмывкой осадка изопропиловым спиртом; в дальнейшем в тексте работы при анализе спеченных материалов синтезированный диоксид циркония обозначается н- $ZrO_2$ ), а также коммерческие субмикронные порошки оксида алюминия  $\alpha$ -модификации (*Almatis CT 3000 SG*), диоксида циркония легированного 3 мол. % оксида иттрия ( $3Y-ZrO_2$ ) (*Stanford Materials*), моноклинного диоксида циркония марки ЦрО (ГОСТ 21907-76). В суспензию порошка моноклинного диоксида циркония вводили 6-водный нитрат церия для получения после спекания диоксида циркония легированного 2 мол. % диоксида церия.

## 2.2 Получение композиционных материалов

Технологическая схема получения образцов для исследований включала следующие этапы: диспергирование водных суспензий, гранулирование методом

распылительной сушки, формообразование (осевое и гидростатическое прессование), спекание.

Таблица 2.2 – Методы получения порошков нелегированного диоксида циркония

Метод синтеза	Растворитель	Концентрация соли, М	Обработка осадка	Условия синтеза
Термическое разложение $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	-	-	-	Термическая обработка исходной соли при 450 °С (30 мин) и 900 °С (30 мин)
Прямое осаждение из водных растворов	$H_2O$	0,5	$CH_3CH(OH)CH_3$	Капельное введение 25 %-ного раствора $NH_4OH$ в водные растворы $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . Вакуумная фильтрация – сушка при 80 °С – термическая обработка при 450 °С.
	$H_2O$	1	$H_2O$	
			$C_2H_5OH$	
	$H_2O$	2,5	$CH_3CH(OH)CH_3$	
Прямое осаждение из водно-спиртовых растворов	$H_2O - C_2H_5OH$	1	$C_2H_5OH$	Капельное введение 25 %-ного раствора $NH_4OH$ в водно-спиртовой раствор $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . Вакуумная фильтрация – сушка 80 °С – термическая обработка при 450–900 °С
	$H_2O - CH_3CH(OH)CH_3$		$CH_3CH(OH)CH_3$	
Обратное осаждение из водных растворов	$H_2O$	0,5	$CH_3CH(OH)CH_3$	Капельное введение водных растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в 25%-ный раствор $NH_4OH$ . Вакуумная фильтрация – сушка 80 °С – термическая обработка при 450–900 °С
	$H_2O$	1		
	$H_2O$	2,5		

\*  $CH_3CH(OH)CH_3$  – изопропиловый спирт,  $C_2H_5OH$  – этиловый спирт

### 2.3 Диспергирование водных суспензий порошков

Деагломерацию частиц исходных порошков проводили в два этапа. На первом этапе водные суспензии подвергались кратковременному воздействию ульт-

развуковых колебаний. Далее суспензии порошков измельчали в шаровой и атриторной мельницах. В качестве добавки при диспергировании использовали коммерческий дефлокулянт *Dolapix CE 64*. Количество дефлокулянта, требуемое для деагломерации частиц порошков в водных суспензиях, определяли на основании проведенных ранее экспериментов [262, 263]. Для получения стабильной суспензии моноклинного диоксида циркония марки ЦрО проводили ее предварительный помол на шаровой мельнице в течение 48 часов. Окончательное диспергирование всех суспензий проводили в горизонтальной бисерной мельнице *NETZCH MiniCer* в циркуляционном режиме. Использовали мелющие тела из диоксида циркония диаметром 0,8 мм. Скорость вращения атритора находилась в диапазоне от 1800 до 3000 об/мин, давление суспензии – 0,6–1 бар. Температура суспензии поддерживалась в диапазоне 17–20 °С посредством непрерывной циркуляции воды в стенках ресивера.

Деагломерацию водных суспензий порошков оксида алюминия и диоксида циркония проводили отдельно с последующим смешиванием в камере бисерной мельницы. Время диспергирования и смешивания определялось объемом суспензий. Анализ распределения частиц по размерам проводили методом лазерной дифракции на анализаторах *Bluewave (Microtrac)*.

## 2.4 Гранулирование и прессование порошков

Для обеспечения технологических свойств гранулированного порошка в суспензии вводили связующие и пластифицирующие органические добавки. В качестве органических добавок использовали поливиниловый спирт и полиэтиленгликоль (ПЭГ-400) в количестве 0,8 и 0,4 масс. %, соответственно. Грануляцию выполняли методом распылительной сушки на сушиле *MobileMinor 0,8 (GEA Niro)*. Для распыления суспензий применяли пневматическую форсунку внешнего смешения. Более подробные технологические режимы распыления и свойства гранулированных порошков приведены в работе [264]. Для повышения пластифицирующих свойств связующего компонента (ПВС) порошок перед прессованием

в течение 4 суток насыщали влагой в климатической камере до достижения уровня влажности  $1,5 \pm 0,1$  %.

Формообразование образцов проводили методом одноосного прессования с подвижными пуансоном и матрицей, а также методом гидростатического прессования. Перед гидростатическим прессованием с целью придания компактам формы брусков проводили одноосное обжатие порошка при давлении 50 МПа. Окончательное холодное изостатическое прессование осуществляли при давлении 250 МПа на установке *AIP3-12-60C* (США). Размеры полученных образцов составляли 5,5x5,5x55 мм.

## 2.5 Дилатометрические исследования

С целью определения наиболее рациональных режимов спекания материалов проводили экспериментальные исследования с использованием горизонтального дилатометра *DIL 402 E/7* производства компании *NETZSCH* (Германия). Цилиндрические компакты длиной 20 мм и диаметром 5 мм помещали в держатель дилатометра и нагревали в потоке воздуха (50 мл/мин) до 1650 °С со скоростью 5 °С/мин. На рисунках 2.1 и 2.2 приведены типичные дилатограммы образцов, содержащих различное количество легированного и нелегированного диоксида циркония. На основании анализа дилатограмм выбрана температура спекания всех материалов – 1520 °С.

## 2.6 Спекание материалов

Свободное спекание компактов выполняли в высокотемпературной камерной печи *LHT 02/17* производства компании *Nabertherm* (Германия) при температуре 1520 °С и 5-часовой выдержки. Скорость нагрева составляла 2–5 °С/мин. Начальный этап нагрева осуществляли ступенчато с целью постепенного удаления продуктов разложения органических добавок и предотвращения образования крупных газовых пор. Часть исследуемых образцов подвергали горячему изоста-

тическому прессованию (ГИП). Подготовка образцов для ГИП заключалась в предварительном свободном спекании заготовок до получения минимальных значений открытой пористости при сохранении мелкозернистой структуры. Горячее изостатическое прессование проводили в течение 1 часа при 1450 °С и давлении аргона 100 и 200 МПа. Осветляющий отжиг образцов выполняли в камерной печи сопротивления при 1300 °С.

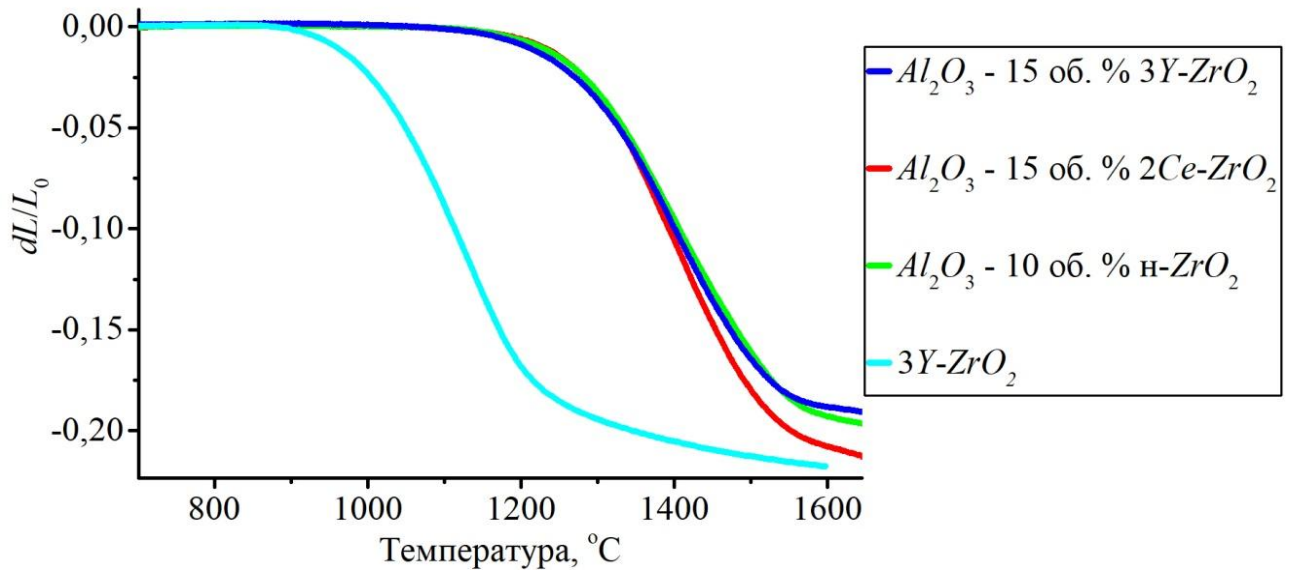


Рисунок 2.1 – Кривые усадки образцов

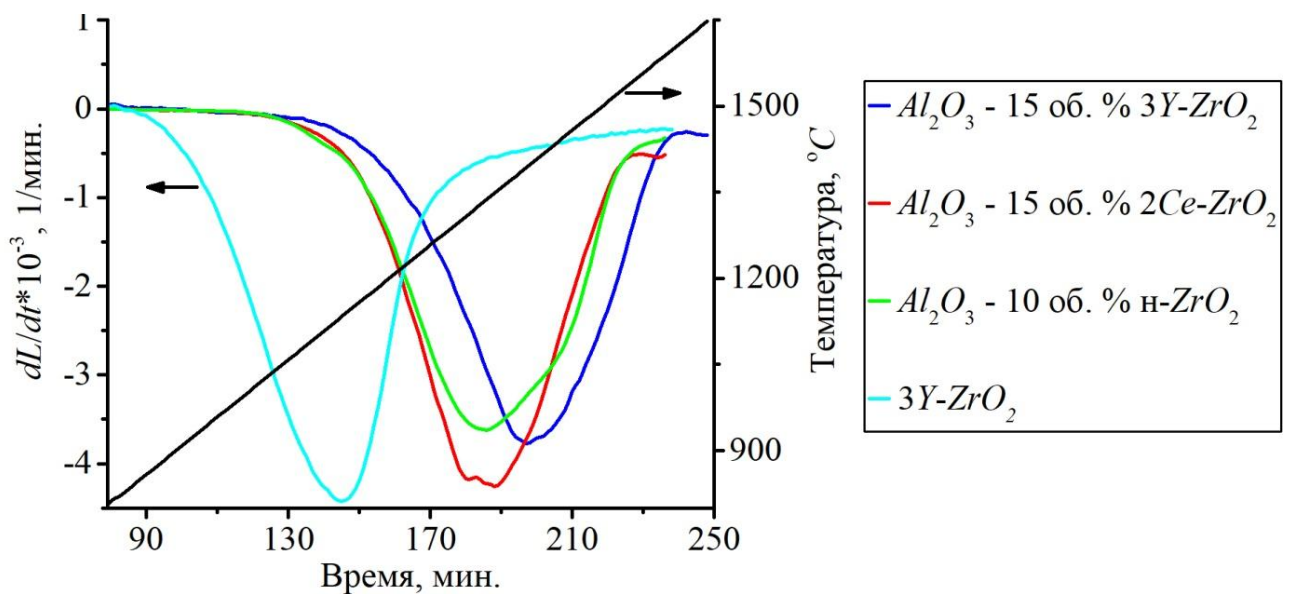


Рисунок 2.2 – Кривые скорости усадки образцов

## 2.7 Оценка плотности и линейной усадки материалов

Плотность компактов рассчитывали с учетом массы образцов и их объема. Кажущуюся плотность и открытую пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания на весах *AND GR-300*, оснащенных комплектом *AD-1653*, по формулам 2.1 и 2.2 в соответствии с ГОСТ 2409-2014 [265] и ISO 18754:2013 [266]:

$$p_{\text{каж}} = \frac{m_c}{m_H - m_B} p_B, \quad (2.1)$$

и

$$P_o = \frac{m_H - m_c}{m_H - m_B} \cdot 100 \%, \quad (2.2)$$

где  $p_{\text{каж}}$  – кажущаяся плотность, г/см<sup>3</sup>;

$P_o$  – открытая пористость, %;

$m_c$  – масса образца взвешенного на воздухе, г;

$m_H$  – масса образца насыщенного водой, г;

$m_B$  – масса образца взвешенного в воде, г;

$p_B$  – плотность воды при температуре измерений.

Измерения проводили на 5 образцах каждого состава. Плотность образца находили как среднее значение по трем последовательным измерениям. Значения относительной плотности анализируемых материалов оценивали путем сравнения измеренной кажущейся плотности и соответствующей им теоретической плотности. Теоретическую плотность композиционного материала находили с учетом номинального содержания каждого компонента и результатов рентгенофазового анализа. Величину линейной усадки материалов определяли в соответствии с формулой (2.3) по изменению геометрических размеров образцов после спекания:

$$K = \frac{L_1 - L_2}{L_2} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где  $K$  – коэффициент линейной усадки, %;

$L_1$  – длина спрессованного образца, мм;

$L_2$  – длина спеченного образца, мм.

В таблице 2.3 приведены результаты измерения плотности, пористости и линейной усадки образцов различного химического состава.

Таблица 2.3 – Свойства экспериментальных образцов различных серий

Состав	Кажущаяся плотность компактов, г/см <sup>3</sup>	Кажущаяся плотность спеченных образцов, г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость, %	Линейная усадка, %
$Al_2O_3$ – 10 об. % H-ZrO <sub>2</sub> *	2,45±0,1	4,16±0,1	0,5±0,1	16,8±0,1
$Al_2O_3$ – 15 об. % H-ZrO <sub>2</sub> *	2,6±0,2	4,2±0,1	0,6±0,1	16,4±0,2
$Al_2O_3$ – 20 об. % H-ZrO <sub>2</sub> *	2,5±0,1	4,27±0,2	0,3±0,1	16,5±0,2
$Al_2O_3$ – 15 об. % 3Y-ZrO <sub>2</sub>	2,51±0,3	4,18±0,1	0,35±0,2	16,6±0,1
$Al_2O_3$ – 15 об. % 2Ce-ZrO <sub>2</sub>	2,58±0,2	4,24±0,1	0,2±0,3	16,9±0,2
3Y-ZrO <sub>2</sub>	3,17±0,2	5,95±0,2	0,6±0,3	20,3±0,2

\* нелегированный диоксид циркония синтезирован методом химического осаждения из растворов 8-водного оксихлорида циркония

## 2.8 Механические испытания полученных материалов

Прочностные свойства анализируемых в работе материалов определяли при нагружении образцов по схеме трехточечного изгиба. Перед испытаниями образцы подвергали шлифованию и полированию согласно рекомендациям стандарта EN 843-1-2008 [267]. Оценку качества их поверхности проводили с использованием оптического интерферометра Zygo New View 7300.65. Средняя шероховатость образцов после полирования составляла  $Ra = 0,1 \pm 0,04$  мкм. Испытания выполняли при комнатной температуре на универсальном комплексе «Instron 3369» в соответствии со стандартами EN 843-1-2008 [267] и ГОСТ 24409-80 [268]. Предел прочности на изгиб рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{\text{изг}} = \frac{1,5FL}{bh^2}, \quad (2.4)$$

где  $F$  – разрушающая нагрузка, Н;



$L$  – длина образца, мм;

$h$  – высота образца, мм;

$b$  – ширина образца, мм.

При расчете прочности учитывалось изменение площади контакта нагружающего пуансона и образца, связанное с величиной фаски. Величину  $\sigma_{\text{изг}}$  анализируемых материалов находили как среднее арифметическое значение, полученное при испытании серии из пяти однотипных образцов.

Трещиностойкость керамических материалов определяли по методу *SEVNB* в соответствии с международным стандартом *ISO 23146:2012* [269]. В качестве образцов применяли бруски прямоугольного сечения с механически нанесенными V-образными концентраторами напряжений. Радиус закругления концентраторов составлял  $\sim 8\text{--}10$  мкм. Образцы нагружали по схеме четырехточечного изгиба. Оценивали свойства не менее пяти образцов из каждой экспериментальной серии. Критический коэффициент интенсивности напряжений определяли по зависимости:

$$K_{1C} = \frac{F}{b\sqrt{w}} \cdot \frac{S_1 - S_2}{w} \cdot \frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1-\alpha)^{1,5}} \cdot Y, \quad (2.5)$$

где  $F$  – нагрузка в момент разрушения образца, Н;

$b$  – ширина образца, м;

$w$  – толщина образца, м;

$S_1$  – расстояние между центрами нижних опор, м;

$S_2$  – расстояние между центрами верхних опор, м;

$\alpha$  – относительная глубина надреза,  $\alpha = a/w$ ;

$a$  – среднее значение глубины концентратора, м.

$Y$  – функция зависящая от относительной глубины надреза:

$$Y = 1,9887 - 1,326a - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2) \cdot \alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2}. \quad (2.6)$$

Микротвердость по Виккерсу определяли на установке *402MVD (Wolpert Group)* при нагрузке на индентор 500 г. На каждом образце проводили не менее 10 измерений.

## 2.9 Электронномикроскопические исследования

Структурные исследования керамических материалов проводили на растровом электронном микроскопе *Carl Zeiss Merlin*, оснащенный внутрилинзовым детектором *InLens Duo*. Микрошлифы готовили по стандартной технологии, включающей шлифование и полирование алмазными пастами различной дисперсности. Структуру материалов выявляли методом термического травления путем часовой выдержки образцов при температуре, величина которой была на 100 °C ниже температуры спекания. Перед структурными исследованиями на установке *Quorum Q150TES* на поверхности микрошлифов напыляли слои меди толщиной 20–40 нм. По полученным снимкам структуры в программе *JMicroVision 1.3.3* [270] рассчитывали размеры зерен керамики. При построении гистограмм численного распределения зерен оксида алюминия и диоксида циркония по размерам в качестве размера зерна использовался диаметр эквивалентный площади проекции зерна на снимке микроструктуры. Фрактографические исследования керамических образцов после механических испытаний выполняли на растровом электронном микроскопе *Carl Zeiss EVO 50* в режиме вторичных электронов при увеличении в диапазоне от  $\times 70$  до  $\times 50\,000$ .

## 2.10 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) экспериментальных образцов осуществляли на  $\theta$ – $\theta$  дифрактометре *ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific)* в геометрии на отражение с использованием медной рентгеновской трубки (напряжение 40 кВ, ток 40 мА). Картины дифракции регистрировали в режиме времени ( $t = 5 \dots 10$  с) с шагом  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  и  $0,05^\circ$ . Для определения параметров ячейки тетрагонального диоксида циркония съемку дифрактограмм выполняли в диапазоне углов  $70$ – $140^\circ$ .

Характер изменения фазового состава при нагреве порошков выявляли в печи дифрактометра в диапазоне температур  $25$ – $600$  °C в воздушной атмосфере. Дифракционные картины регистрировали в угловом интервале  $20$ – $40^\circ$  с шагом

$\Delta 2\theta = 0,05^\circ$  при времени накопления на точку 12 с. Фазы, формирующиеся в материалах, идентифицировали с использованием базы данных *ICDD PDF 4+* (версий 2018–20). Профильный анализ дифрактограмм был выполнен с использованием программного обеспечения *WinXRD 2.0-6 (Thermo Fisher Scientific)* и *FullProf* [271]. Объемное соотношение кристаллических модификаций диоксида циркония в порошках и композиционной керамике рассчитывали по уравнению Гарви – Николсона согласно методике *H. Toraya* [272]. Дополнительно количественный расчет фазового состава в спеченных керамических материалах проводили, используя полнопрофильный анализ дифрактограмм по методу Ритвельда и программное обеспечение *Maud 2.84* [273].

Сравнивали дифрактограммы, полученные классическим методом РФА при съемке в дифрактометре на отражение, и дифрактограммы, зафиксированные с использованием синхротронного рентгеновского излучения в режиме на просвет. Во втором случае исследования проводили на линии *P07* источника синхротронного излучения *Petra III (DESY, г. Гамбург, Германия)*. Картины дифракции регистрировали *2D*-детектором, характеризующимся разрешением  $2048 \times 2048$  пикселей. Длина волны излучения составляла  $0,124$  ангстрем. *2D*-дифрактограммы азимутально интегрировались с использованием программы *Fit2D 12.077* [274].

## 2.11 Синхронный термический анализ материалов

Оценку гравиметрических параметров и тепловых эффектов, сопровождающих структурные изменения при нагреве порошков, проводили методом синхронного термического анализа в воздушной среде на установке *STA 7300 (Hitachi)*. Навески анализируемых материалов помещали в открытые алюмооксидные тигли. Для калибровки температуры и тепловых эффектов использовали стандартные образцы индия и серебра. В неизотермических условиях скорость нагрева ячейки с образцами изменялась в диапазоне от  $10$  до  $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В изотермических экспериментах ячейка с образцом нагревалась со скоростью  $50^\circ\text{C}/\text{мин}$  до значений ниже температуры изотермической выдержки на  $50^\circ\text{C}$ . Далее обра-

зец медленно нагревали до требуемой в эксперименте температуры и выдерживали до завершения теплового эффекта. Анализ гравиметрических и тепловых эффектов проводили с использованием программного обеспечения *TA7000 Standart Analysis* версии 11.2.

## 2.12 Компьютерная томография

Характер распределения макродефектов в объеме образцов оценивали методом рентгеновской компьютерной томографии на установке *GE Nanotom M* с разрешающей способностью 2,5 мкм (Университет прикладных наук г. Ландсхут, Германия). Исследования проводили на образцах, вырезанных из середины балок, подготовленных для механических испытаний. Рентгеновские изображения получали при вращении образца в камере томографа. Образцы исследовали в продольном и поперечном сечениях. 2D- и 3D-реконструкцию структуры исследуемых материалов проводили с использованием программного пакета *VGStudio Max 2.2*.

## 2.13 Определение стойкости исследуемых материалов к низкотемпературной деградации

Для оценки стойкости алюмоциркониевой и диоксидциркониевой керамики к низкотемпературной деградации были проведены испытания на ускоренное гидротермальное старение в стальном автоклаве при температуре  $134 \pm 0,5$  °C и давлении  $2 \pm 0,1$  бара. Полированные образцы помещали на подставку из нержавеющей стали, исключая прямой контакт с водой. На расстоянии 1 мм от поверхности образцов устанавливали термопару. Нагрев герметично закрытого автоклава осуществляли в масляной бане. Время выдержки материалов в автоклаве варьировалось от 3 до 45 часов. Содержание моноклинной фазы диоксида циркония в приповерхностных слоях материалов определяли на одних и тех же образцах до и после испытаний. Образцы в форме прямоугольных балок подвергали испытанию на трехточечный изгиб до и после обработки в автоклаве.

### ГЛАВА 3 МОДИФИКАЦИИ НЕЛЕГИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКАХ

Одна из задач диссертационной работы заключалась в изучении особенностей формирования и стабильности фазового состава нелегированного диоксида циркония. С позиции формирования высоких значений физико-механических характеристик спеченной керамики особый интерес представляет тетрагональная модификация фазы  $ZrO_2$ . По этой причине в работе особое внимание было уделено выявлению различных факторов, определяющих устойчивость нелегированного  $t-ZrO_2$ .

Термическое разложение солей или гидроксидов металлов является одним из основных способов получения порошков оксидов металлов. Проблеме выявления факторов, определяющих фазовый состав нелегированного диоксида циркония, полученного различными методами, включающими стадию термической обработки, посвящено много исследований. Результаты работ, проведенных различными научными коллективами, были обобщены в нескольких обзорных статьях [112, 146]. Тем не менее, представленные в литературе данные не дают однозначных решений, позволяющих надежно прогнозировать фазовый состав порошков нелегированного диоксида циркония. Результаты, приведенные в данной главе диссертационной работы, позволяют расширить представления о совокупном влиянии различных механизмов, объясняющих формирование и устойчивость нелегированного  $t-ZrO_2$ .

#### 3.1 Влияние стадии отмывки продуктов осаждения из водных растворов оксихлорида циркония на формирование диоксида циркония

В данном разделе диссертационной работы приведены результаты исследований, проведенных на образцах, полученных методом прямого осаждения из 1 М водных растворов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . Продукты осаждения обрабатывали водой, этиловым или изопропиловым спиртами. Для определения структурных изменений,

сопровождающих преобразование продуктов химического осаждения в оксиды в процессе их термической обработки, рационально использовать методы синхронного термического анализа (СТА). Эти методы позволяют оценить стадии изменения массы, а также структурные изменения в пробе материала, сопровождающиеся тепловыми эффектами. В представленной работе термический анализ материалов проводили при сканировании проб с различными скоростями нагрева.

В таблице 3.1 приведены данные, характеризующие общую потерю массы образцов. Термогравиметрические кривые (ТГ) свидетельствуют о том, что значения итоговой потери массы всех представленных материалов близки между собой (рисунок 3.1 и таблица 3.1). Анализ первой производной изменения массы по времени (ДТГ) позволяет сделать вывод об одностадийной дегидратации образцов в диапазоне температур 50 – 200 °С. Об этом свидетельствует отсутствие дополнительных скрытых пиков, обычно возникающих в плечах основного пика при медленной или высокой скорости нагрева. Экспериментально установлено, что среда, применявшаяся для отмывки осадка, на максимальную температуру и ширину пика скорости потери массы влияет незначительно. Значения скорости потери массы образцов, обработанных водой, на этом этапе нагрева в среднем на 2 %/мин выше, чем образцов, обработанных спиртами. В диапазоне температур 200 – 600 °С скорость потери массы образцов монотонно убывает с замедлением от 1,5 до 0,2 %/мин.

В температурном интервале 50 – 150 °С потеря массы сопровождается появлением эндотермического эффекта, который предположительно связан с удалением несвязанной воды. При скорости нагрева 10 °С/мин начало эндотермического эффекта на осадках, отмытых спиртами, достоверно определить не удалось, поскольку при температуре ниже 50 °С экспериментальные данные не фиксировали. При указанной температуре образцы уже начинали терять массу и ход кривых ДТА (дифференциальный термический анализ) отклонялся от базовой линии.

При нагреве до 400–500 °С во всех образцах развиваются преобразования, сопровождающиеся относительно высоким экзотермическим эффектом (рисунок 3.1). В таблице 3.2 приведены значения температур его проявления, зафиксиро-

ванные при различных скоростях нагрева. Установлено, что температура, соответствующая максимуму экзотермического эффекта, зависит от среды, применяемой для отмывки осадков. В среднем ее величина возрастает на 10 °С и 20 °С при использовании вместо воды этилового или изопропилового спиртов соответственно (таблица 3.2).

Таблица 3.1 – Общая потеря массы образцов

Среда, принявшаяся для отмывки осадка	Сушка, °С	Скорость нагрева, °С/мин	* Общая потеря массы при 600 °С, %	Формула осадка, рассчитанная по изменению массы
Вода	80	10	24,1	$ZrO_2 \cdot 2,16H_2O$
		20	23,4	
		30	24,15	
		50	24,1	
Этанол		10	23	$ZrO_2 \cdot 2,02H_2O$
		20	23	
		30	22,6	
		50	22,6	
Изопропанол		10	23,9	$ZrO_2 \cdot 2,15H_2O$
		20	24,1	
		30	24,2	
		50	23,3	

\*Средняя масса навесок  $5 \pm 0,3$  мг.

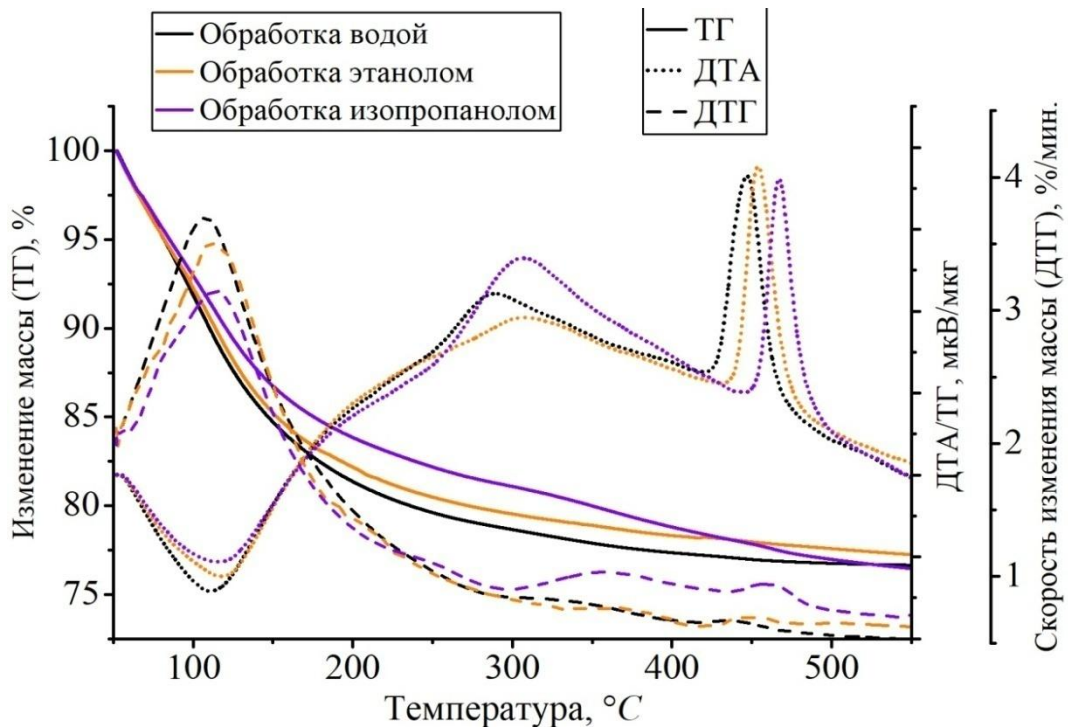


Рисунок 3.1 – Термогравиметрические и ДТА-кривые образцов, обработанных в различных средах (скорость нагрева 20 °С/мин)

Таблица 3.2 – Характеристики пиков кристаллизации

Среда, принятая для отмывки осадка	Формула образца при температуре начала проявления экзоэффекта	Скорость нагрева, °C/мин	Характерные температуры экзотермического эффекта, определенные по кривым ДТА, °C			$\Delta H$ , кДж/моль
			$T_{\text{начало}}$	$T_{\text{макс}}$	$T_{\text{конец}}$	
Вода	$ZrO_2 \cdot 0,05H_2O$	10	416	428	440	-18,8±1,2
		20	431	447	461	
		30	439	455	473	
		50	447	458	483	
Этиловый спирт	$ZrO_2 \cdot 0,10H_2O$	10	435	440	459	-18,5±3
		20	441	454	470	
		30	449	462	481	
		50	460	474	496	
Изопропиловый спирт	$ZrO_2 \cdot 0,14H_2O$	10	443	454	467	-17,9±2
		20	455	467	481	
		30	465	476	493	
		50	470	485	511	

\*Температуры начала и конца экзотермического пика на кривых ДТА определяли по пересечению касательных, проведенных к точкам перегиба, с линейно экстраполированной базовой линией

Сильный экзотермический эффект, проявляющийся на термограммах гидроксида циркония, аморфного диоксида циркония и некоторых солей циркония характеризуется термином «*glow exotherm*» («экзотерма свечения») [96]. Авторы работ [275, 276] связывают его с преобразованием аморфного гидроксида циркония в кристаллический  $ZrO_2$ .

Установлено, что начало проявления экзоэффекта на ДТА-кривых сопровождается слабым повышением скорости потери массы (рисунок 3.2 а). Более заметен отмеченный эффект при нагреве образцов с высокими скоростями (рисунок



3.2 б). Следует отметить, что изменение хода ДТГ-кривой вблизи зоны, соответствующей проявлению экзоэффекта, зафиксировано на всех образцах независимо от среды, применяемой для отмывки осадка. Повышение скорости потери массы может свидетельствовать о дегидратации материала. Появление воды в нем обусловлено конденсацией поверхностных *ОН* групп, отделяющихся от частиц в процессе перестройки аморфной структуры в кристаллическую. В общем случае дегидратация является эндотермическим эффектом. Таким образом, величина и форма пика, соответствующего кристаллизации, является суперпозицией противоположных тепловых эффектов.

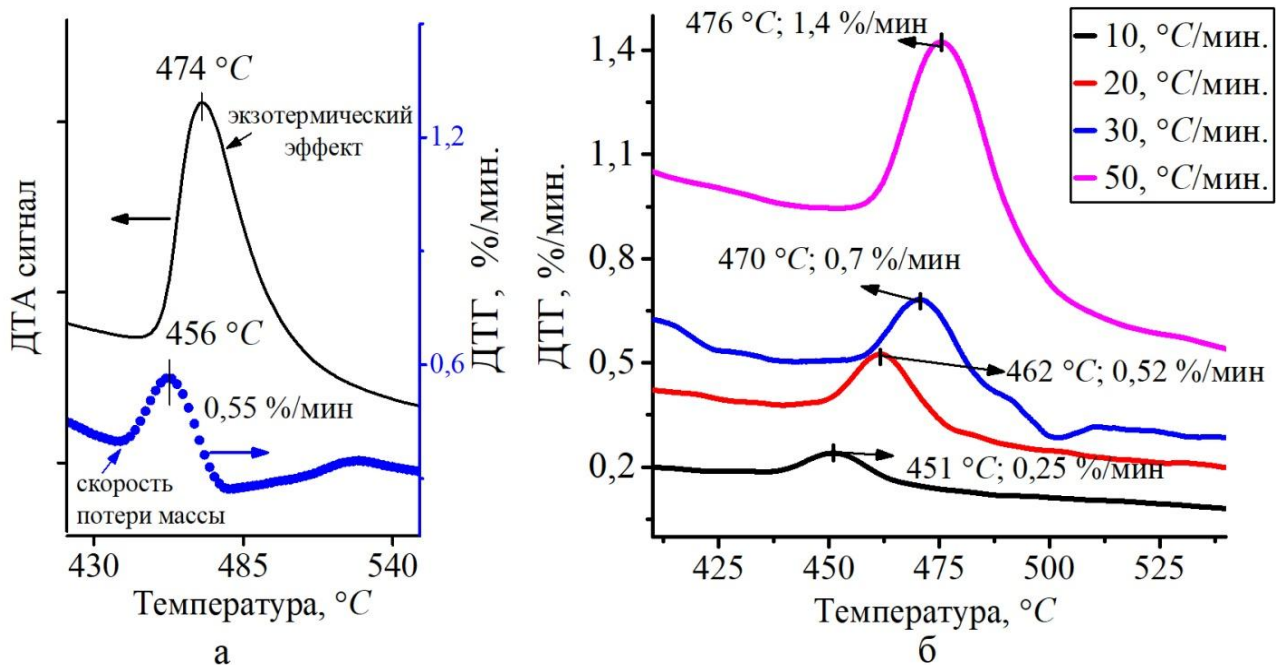


Рисунок 3.2 – Повышение скорости потери массы образца, обработанного этиловым спиртом, вблизи пика кристаллизации (скорость нагрева 50 °C/мин) (а) и образцов, обработанных изопропиловым спиртом (при различных скоростях нагрева) (б)

Экспериментальные данные, полученные при выполнении диссертационной работы, согласуются с результатами *E. Torres-García* и др. [276]. Авторы отмеченной работы фиксировали также незначительный рост скорости потери массы в зоне экзотермического эффекта, вызванного превращением  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  в кристаллический диоксид циркония. С использованием метода *MDSC* (модулирован-

ная дифференциальная сканирующая калориметрия) они показали, что тепловой эффект, связанный с процессом кристаллизации, является суммой обратимого эндотермического и необратимого экзотермического эффектов.

Анализ дифрактограмм, экспериментально зафиксированных в диссертационной работе методом высокотемпературного рентгенофазового анализа, свидетельствует о начале кристаллизации всех образцов при температурах на  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже по сравнению с данными дифференциального термического анализа при одинаковой скорости нагрева образца в ячейке СТА и в печи дифрактометра (рисунок 3.3). При этом эффект увеличения температуры кристаллизации диоксида циркония в случае замены воды на этиловый и изопропиловый спирты подтверждается результатами высокотемпературного рентгенофазового и неизотермического синхронного термического анализов.

Следует отметить, что используемая методика анализа в печи дифрактометра является достаточно длительной. В то же время синхронный термический анализ проводился в условиях постоянной скорости нагрева. С целью определения влияния времени выдержки при температурах, близких к диапазону проявления экзотермического эффекта, были проведены исследования образцов методом синхронного термического анализа в изотермическом режиме при  $420$ ,  $410$ ,  $400$  и  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рисунок 3.4). На основании анализа полученных ДТА-кривых (рисунок 3.5) установлено, что снижение температуры изотермической выдержки приводит к увеличению времени, требуемого для появления экзотермического пика. В образцах, обработанных водой, экзотермический пик, проявляется в течение менее продолжительных выдержек. Экзотермические эффекты, соответствующие выдержкам при  $400$  и  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ , выражены значительно слабее, чем при  $420$  и  $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Для подтверждения того, что тепловые эффекты, зафиксированные при  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ , связаны с кристаллизацией диоксида циркония в работе проводили рентгенофазовый анализ порошковых проб после их охлаждения в ячейке СТА. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для кристаллизации порошков, обработанных как водой, так и спиртом, температура  $390\text{ }^{\circ}\text{C}$  с изотермической выдержкой является достаточной.

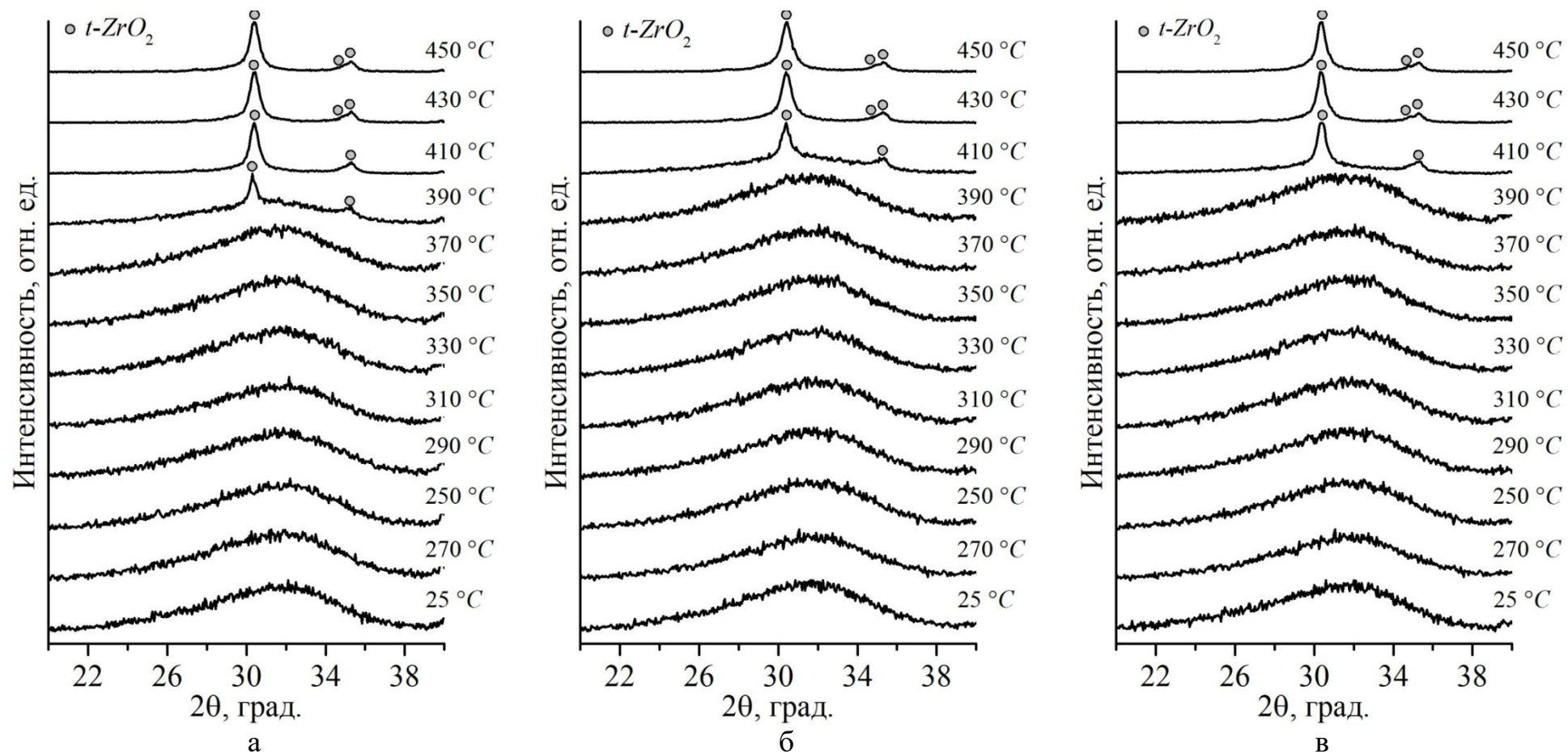


Рисунок 3.3 – Кристаллизация диоксида циркония из аморфного предшественника, обработанного водой (а), этиловым спиртом (б) изопропиловым спиртом (в)

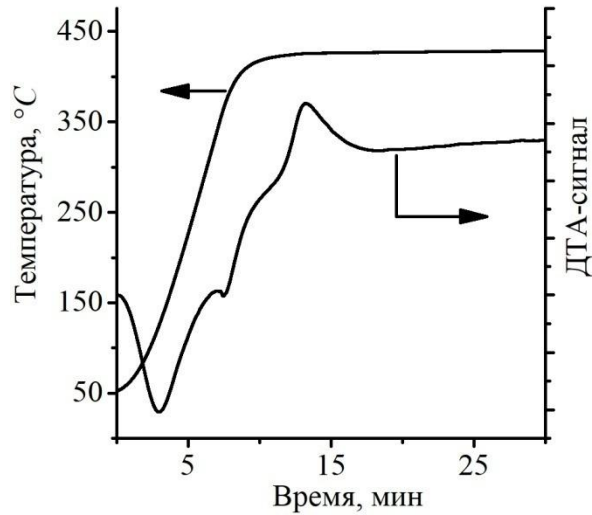


Рисунок 3.4 – Пример режима нагрева образца в ячейке СТА с изотермической выдержкой при заданной температуре и полученная ДТА-кривая

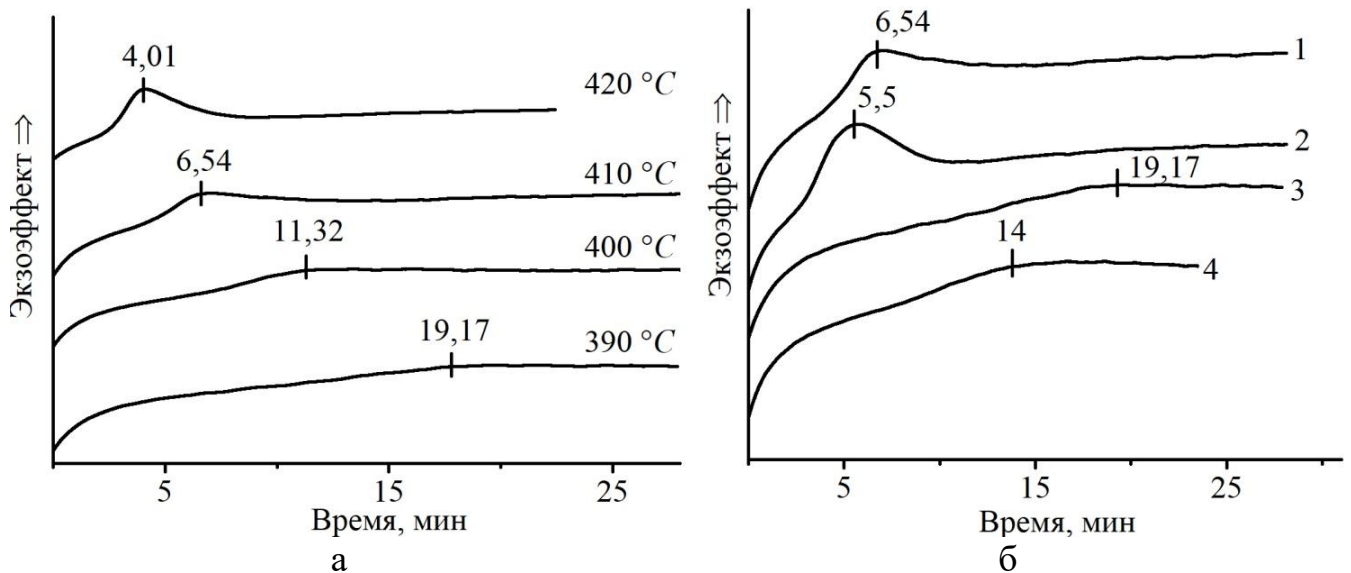


Рисунок 3.5 – Появление экзотермического эффекта в процессе изотермической выдержки: а – образцы, обработанные этанолом, б – сравнение ДТА-кривых образцов, обработанных этанолом и водой (1 – 410 °С, отмывка этанолом, 2 – 410 °С, отмывка водой, 3 – 390 °С, отмывка этанолом, 4 – 390 °С отмывка водой) (ноль на оси абсцисс соответствует началу изотермической выдержки при заданной температуре)

Согласно данным, приведенным в работе [277], основной структурной единицей хлороксициркония, растворенной в воде с высокой кислотностью, является тетрамер вида  $(Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O)^{8+}$ . Увеличение  $pH$  раствора путем введения раствора аммиака приводит к вытеснению связанной воды гидроксильными групп-

пами из структуры тетрамера. Гидролизированные первичные тетрамеры конденсируются в более крупные структуры за счет появления мостиковой связи между поверхностными  $OH$  группами (оляция). В дальнейшем  $OH$ -мостики заменяются кислородными связями (оксоляция). По данным работы [277] продукты, полученные в результате осаждения, являются комплексом с общей формулой  $(ZrO_x(OH)_{4-2x}yH_2O)_n$ . Используя методы *EXAFS* спектроскопии и нейтронной дифракции, авторы работы [94] показали, что при нагреве аморфных продуктов осаждения кристаллизация диоксида циркония сопровождается высвобождением кристаллизованной воды, концевых  $OH$  групп и оксоляцией мостиковых  $OH$  групп. О повышении температуры кристаллизации гидроксида циркония под влиянием сульфат-анионов и ацетатных групп говорится в работах [138, 278]. Увеличение температуры кристаллизации связывают с замещением концевых  $OH$  групп на поверхности частиц гидроксида циркония сульфатной или  $CH_3COO$  группами. В работах [279, 280] также показано, что обработка гидроксида циркония метанолом и этанолом приводит к удалению несвязанной воды и немостиковых гидроксильных групп.

Вероятно, в обработанных спиртами осадках, изучаемых в данной диссертационной работе, концевые  $OH$  группы замещаются этокси- и изопропокси-группами. Однако следует отметить, что предварительная термическая обработка полученных в диссертационной работе образцов в течение 2 часов при  $250\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к увеличению температуры экзоэффекта в образцах, обработанных водой, примерно на  $10\text{ }^\circ\text{C}$ . В то же время положение соответствующего пика для образцов, обработанных спиртами, изменяется незначительно. Таким образом, предварительное удаление большей части воды из осадков способствует уменьшению различий между значениями температуры экзоэффектов, проявляющихся в исследуемых материалах. Полученные результаты подтверждают доминирующее влияние содержания воды в осадках на температуру кристаллизации диоксида циркония.

Результаты высокотемпературного рентгенофазового анализа, проведенного в данной диссертационной работе, свидетельствуют о том, что независимо от спо-

соба отмывки осадка кристаллизуется только тетрагональный диоксид циркония (рисунок 3.3). Следует отметить, что в процессе охлаждения образцов часть тетрагональной фазы преобразуется в моноклинную фазу. Авторы работы [276] предположили, что наблюдаемый экзоэффект обусловлен зарождением тетрагональных кристаллитов, а не взрывной кристаллизацией всего образца. В работах [94, 104, 281, 282] на основании *in situ* исследований, проведенных методами дифракции рентгеновского, синхротронного рентгеновского и нейтронного излучений, было показано, что после кристаллизации тетрагональная фаза может существовать в широком диапазоне температур нагрева, а ее превращение в моноклинную фазу происходит только на стадии охлаждения.

Авторы работы [275] предположили, что формирование фазового состава диоксида циркония, синтезированного из аморфных предшественников подчиняется эмпирическому правилу ступеней Оствальда, согласно которому первыми кристаллизуются неравновесные в данных условиях фазы. Тем не менее, конкретные механизмы, объясняющие сохранение *t*-фазы при синтезе порошков нелегированного  $ZrO_2$ , до конца не выяснены. Учитывая отмеченное, в ходе дальнейших исследований особое внимание уделялось выявлению факторов, оказывающих влияние на фазовый состав синтезированных порошков.

### **3.2 Формирование фазового состава диоксида циркония при термической обработке синтезированных порошков**

Исследование влияния среды, применявшейся для отмывки осадков, на фазовый состав порошков диоксида циркония проводилось после их термической обработки в камерной печи при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и охлаждения до комнатной температуры. Анализ картин дифракции образцов свидетельствует о том, что применение спиртов для отмывки осадков приводит к получению порошков с высоким содержанием фазы *m*- $ZrO_2$  (рисунок 3.6). С использованием метода количественного фазового анализа установлено, что содержание *m*-фазы в порошках, отмывтых водой, составляет 20 об. %, этанолом – 65 об. %, изопропанолом – 60 об. %. Таким обра-

зом, при температуре термической обработки  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  количество образующейся  $m$ -фазы от типа применяемого спирта зависит слабо. Увеличение температуры термической обработки осадков, отмытых изопропиловым спиртом, до  $650$  и  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию преимущественно  $m\text{-ZrO}_2$ . При этом, несмотря на высокую температуру термической обработки ( $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), в образцах сохраняется небольшая доля метастабильного  $t\text{-ZrO}_2$ . Термическая обработка образцов при  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  способствует полному превращению неравновесного  $t\text{-ZrO}_2$  в стабильный  $m\text{-ZrO}_2$ .

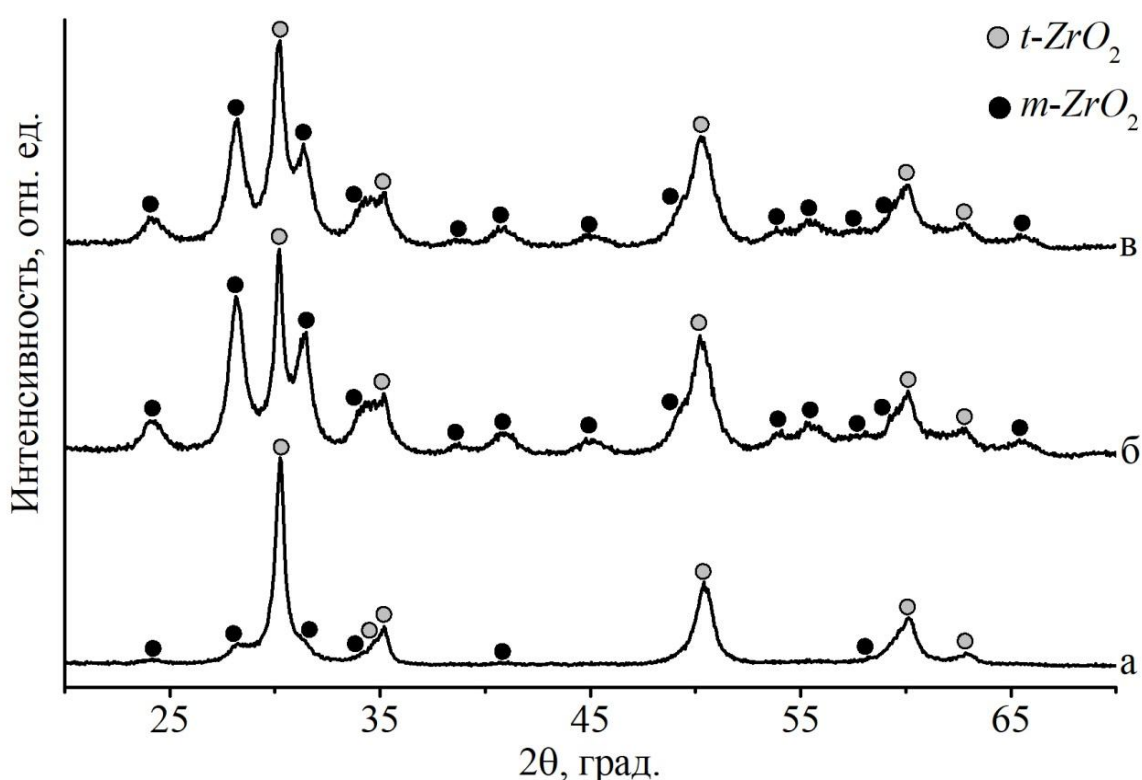


Рисунок 3.6 – Результаты рентгенофазового анализа образцов, отмытых различными средами, и термически обработанных при  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ : а – отмывка водой, б – отмывка этанолом, в – отмывка изопропанолом

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, опубликованными в работе [275]. Ее авторы предполагают, что увеличение количества  $m\text{-ZrO}_2$  при отмывке этиловым спиртом может быть связано с влиянием остаточного углерода. В то же время в работе [283] показано, что углерод может повышать стабильность фазы  $t\text{-ZrO}_2$ . Наличие остаточного углерода в порошковом материале приводит к формированию газообразных продуктов его сгорания в процессе окисли-

тельного термолиза. Как  $CO$ , так и  $CO_2$ , образующиеся в локальных областях в пространстве между частицами порошка, препятствуют проникновению кислорода в кристаллическую решетку диоксида циркония. Дополнительный эффект остаточного углерода на фазовую стабильность  $ZrO_2$  связан с замещением ионов кислорода на углерод в кристаллической решетке  $t-ZrO_2$ . Оба отмеченных фактора должны способствовать повышению стабильности тетрагональной фазы по вакансионному механизму [275, 283].

Следует отметить, что в данной диссертационной работе термическая обработка порошков проводилась при температуре  $450\text{ }^{\circ}C$  в алюмооксидных тиглях без дополнительной продувки кислородом воздуха. Необходимо также подчеркнуть, что цвет осадков, термически обработанных при  $450\text{ }^{\circ}C$ , зависел от среды, применявшейся для его отмывки. Порошки, обработанные водой и этанолом, были белого цвета, а изопропанолом – серого, что косвенно свидетельствует о недостатке кислорода при прокалке порошков. При повышении температуры термообработки до  $650\text{ }^{\circ}C$  цвет всех образцов становился белым.

Повышение содержания кислорода в порошковой системе должно способствовать увеличению количества фазы  $m-ZrO_2$  вследствие заполнения анионных вакансий кислородом. Экспериментально установлено, что применение дополнительной продувки воздухом при термической обработке осадков приводит к повышению объемной доли  $m-ZrO_2$ . Количественный анализ картин дифракции показал, что содержание фазы  $m-ZrO_2$  возрастает на 10 об. % независимо от способа отмывки осадка. Полученные результаты косвенно подтверждают, что при синтезе диоксида циркония методом осаждения одним из механизмов, оказывающих влияние на фазовый состав термически обработанных порошков, является вакансионный. Эффект влияния кислородных вакансий на стабильность нелегированного  $t-ZrO_2$  напрямую зависит от содержания кислорода в атмосфере, применяемой для прокалки порошков. Соответственно можно предположить, что вакансионный механизм стабилизации нелегированного  $t-ZrO_2$  является доминирующим только при термической обработке порошков в средах с низким содержанием кислорода.



### 3.2.1 Влияние условий осаждения и способов обработки продуктов осаждения на фазовый состав термически обработанных порошков

Как указывалось выше, один из механизмов сохранения неравновесной фазы  $t\text{-ZrO}_2$  при комнатной температуре основан на влиянии кислородных вакансий. Тем не менее, вакансионный механизм не объясняет зафиксированное в данной работе образование значительного количества  $m\text{-ZrO}_2$  при обработке осадка спиртами по сравнению с обработкой водой. Также факторами, оказывающими влияние на фазовый состав диоксида циркония, синтезированного методом осаждения из растворов солей, являются концентрация исходного цирконийсодержащего компонента, а также способ смешивания осадителя и раствора соли. В связи с этим, в работе проводились исследования по определению влияния концентрации исходной соли в водном растворе, а также способа введения осадителя и количества спирта, применяемого при отмывке осадка, на фазовый состав термически обработанных порошков.

Концентрация соли в исходном растворе варьировалась в диапазоне от 0,5 до 2,5 М. Осаждение проводили прямым и обратным методами. Полученные дифракционные картины и результаты количественного определения фазового состава термически обработанных порошков представлены на рисунке 3.7. Экспериментально установлено, что увеличение концентрации  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в исходном водном растворе способствует повышению доли  $t\text{-ZrO}_2$  в порошке, термически обработанном при 450 °С. Эта тенденция прослеживается независимо от способа введения реагентов (рисунок 3.7 б). Вместе с тем, фактическое содержание  $t\text{-ZrO}_2$  в порошках, полученных методом прямого осаждения, выше.

Следует отметить, что снижение размеров частиц может являться фактором, способствующим сохранению тетрагональной модификации диоксида циркония (раздел 1.3.3 литературного обзора). Размер частиц готового продукта синтеза во многом определяется размерами зародышей, образующихся при осаждении, а также механизмами их роста в реакционной смеси до отделения осадка и в процессе термической обработки высушенного продукта. Предположительно, повы-

шение концентрации соли в исходном растворе способствует увеличению количества и уменьшению размеров зародышей при осаждении. Однако следует также отметить, что независимо от способа осаждения порошки, полученные с использованием насыщенных растворов, являются более агрегированными. Полученные результаты свидетельствуют о совместном влиянии размера частиц и их агрегации на сохранение тетрагональной модификации диоксида циркония при охлаждении синтезированных порошков от температуры нагрева до комнатной.

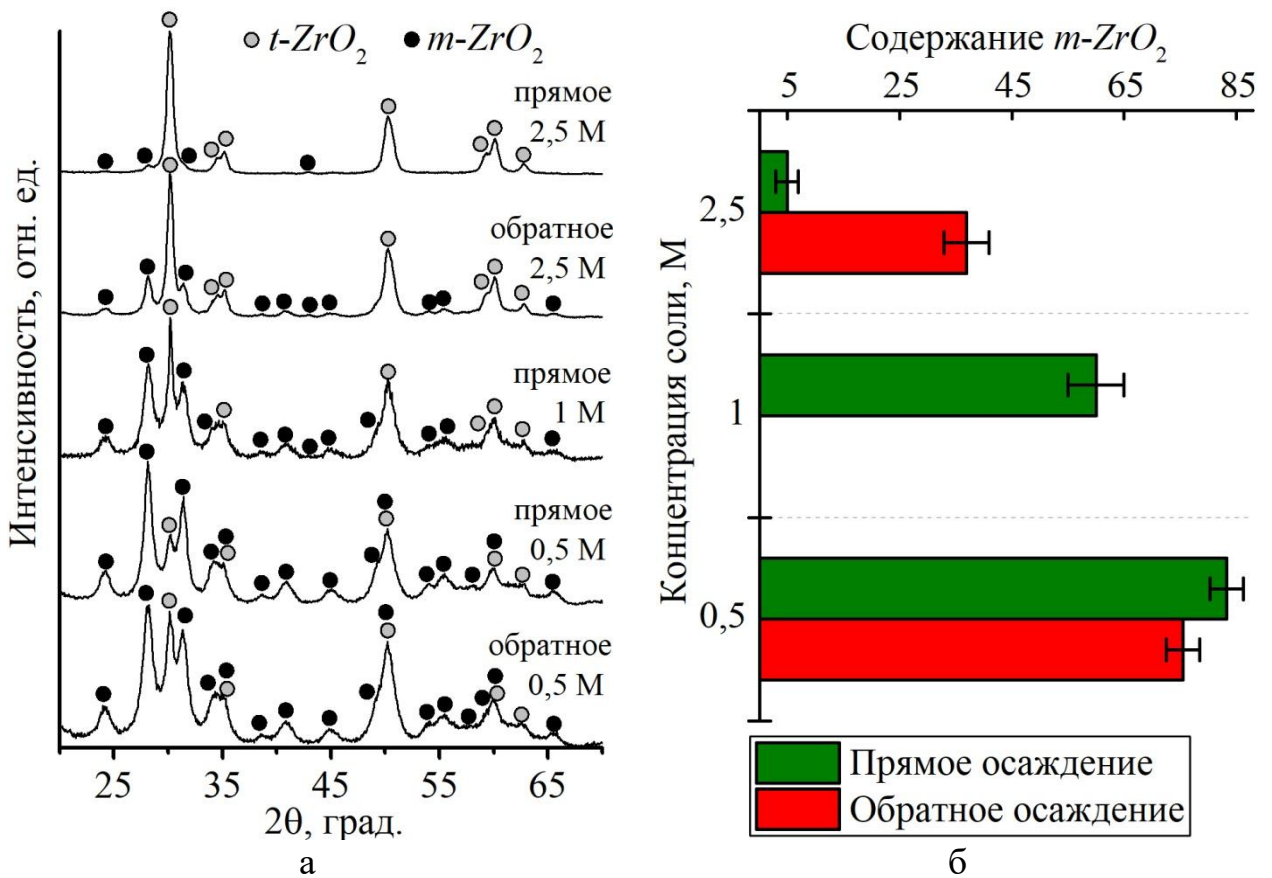


Рисунок 3.7 – Влияние концентрации соли в водном растворе на фазовый состав порошков, термически обработанных при  $450\text{ }^\circ\text{C}$ : а – дифракционные картины, б – результаты количественного анализа содержания фаз

В диссертационной работе проводились исследования по определению влияния количества спирта, применяемого при отмывке осадка, на формирование неравновесного  $t\text{-ZrO}_2$ . Начальное соотношение объемов реакционной смеси и промывного спирта составляло 1:1. При этом отмывка повторялась 3, 10 и 30 раз. Многократное повторение процедуры связано с низкой растворимостью хлорида

аммония в спиртах. На рисунке 3.8 показаны полученные ТГ- и ДТА-кривые. Экспериментально установлено, что количество операций отмывки оказывает влияние на появление тепловых эффектов на кривой ДТА, а также на характер хода ТГ-кривой. Потеря массы (достигающая 43,8 %) при нагреве пробы высушенного осадка, полученного после отделения осажденного продукта из реактора, является двухстадийной. С увеличением количества операций отмывки от 0 до 10 общая потеря массы образцов последовательно снижается (таблица 3.3) и практически не изменяется при увеличении количества отмывок от 10 до 30 раз. С увеличением количества операций отмывки спиртом от 3 до 30 содержание хлорид-ионов в осадках снижается от 3000 *ppm*, до менее 500 *ppm*.

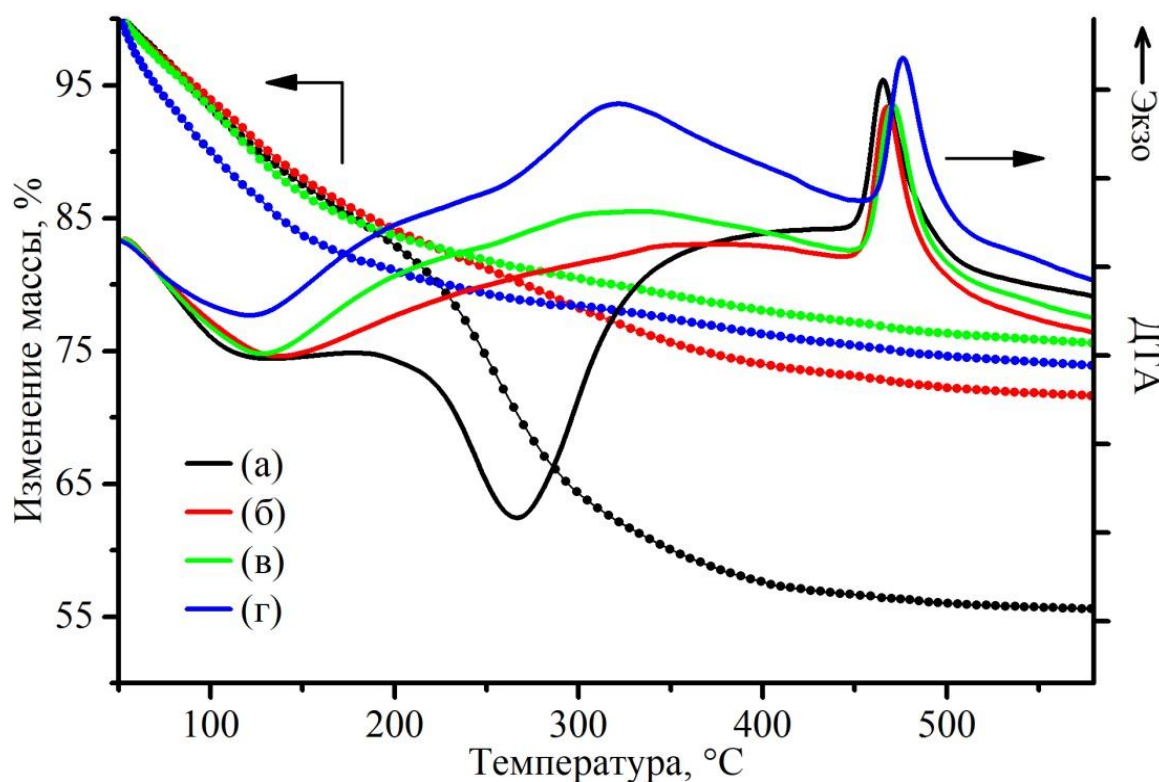


Рисунок 3.8 – Результаты синхронного термического анализа продуктов осаждения, обработанных изопропанолом: а – без обработки, б – 3-кратная обработка, в – 10-кратная обработка, г – 30-кратная обработка

Первый эндотермический эффект, присутствующий на ДТА-кривых всех образцов, связан с удалением адсорбированной воды. Второй значимый эндоэффект, проявляющийся при нагреве неотмытого образца, предположительно обу-

словлен разложением хлорида аммония. Формирование хлорида аммония в отфильтрованных и непромытых осадках подтверждается рентгенофазовым анализом (рисунок 3.9 а). Отмывка осадка как изопропанолом, так и этанолом приводит к последовательному снижению доли остаточного хлорида аммония. На ДТА-кривых, полученных при нагреве образцов, обработанных изопропиловым спиртом, зафиксировано появление экзотермического эффекта в диапазоне температур 250 – 350 °С. С увеличением количества отмывок его величина возрастает. По данным работ [275, 284] появление этого эффекта обусловлено, вероятно, разложением органических остатков. Экзотермический эффект, зафиксированный в диапазоне температур 425 – 475 °С, присутствует на всех термограммах и связан с кристаллизацией аморфного предшественника и формированием тетрагонального  $ZrO_2$ . Следует отметить, что количество операций отмывки оказывает слабое влияние на температуру кристаллизации (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Значения общей потери массы образцов при нагреве и температуры максимумов основных эндо- и экзоэффектов

Количество циклов отмывки	Общая потеря массы при 600 °С, %	$T_{\text{макс.}}$ эндоэффектов, °С	$T_{\text{макс.}}$ 1-го экзоэффекта, °С	$T_{\text{макс.}}$ 2-го экзоэффекта, °С (кристаллизация)
0	43,8	124	-	465
		263		
3	28,2	135		467
10	24,5	126	319	471
30	25,8	122	321	476

Установлено, что фазовый состав осадков, нагретых до температуры 450 °С и охлажденных до комнатной температуры, зависит от количества циклов отмывки спиртами. На основании количественного рентгенофазового анализа установлено, что объемная доля фазы  $m-ZrO_2$  в прокаленном порошке с увеличением количества циклов отмывки от 0 до 10 повышается (рисунок 3.9 б, в). Дальнейшее их увеличение до 30 к изменению фазового состава термически обработанных

продуктов осаждения не приводит.

Поскольку изменение фазового состава сопровождается снижением содержания хлорида аммония в порошковых пробах, можно предположить, что его присутствие способствует стабилизации фазы  $t\text{-ZrO}_2$ . О повышении содержания  $t\text{-ZrO}_2$  в порошке, термически обработанном при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии хлорида аммония, также отмечается в работе [118]. Однако результаты, полученные в ходе выполнения представленной диссертационной работы, свидетельствуют о том, что содержание  $m\text{-ZrO}_2$  в порошках, полностью отмытых водой, составляло  $\sim 20$  об. %, а в порошках, отмытых изопропиловым спиртом,  $\sim 60$  об. % (рисунок 3.6). Это указывает на более существенную зависимость итогового фазового состава экспериментально полученных порошков  $\text{ZrO}_2$  от среды, применяемой для отмывки продуктов осаждения, по сравнению с содержанием остаточного хлорида аммония.

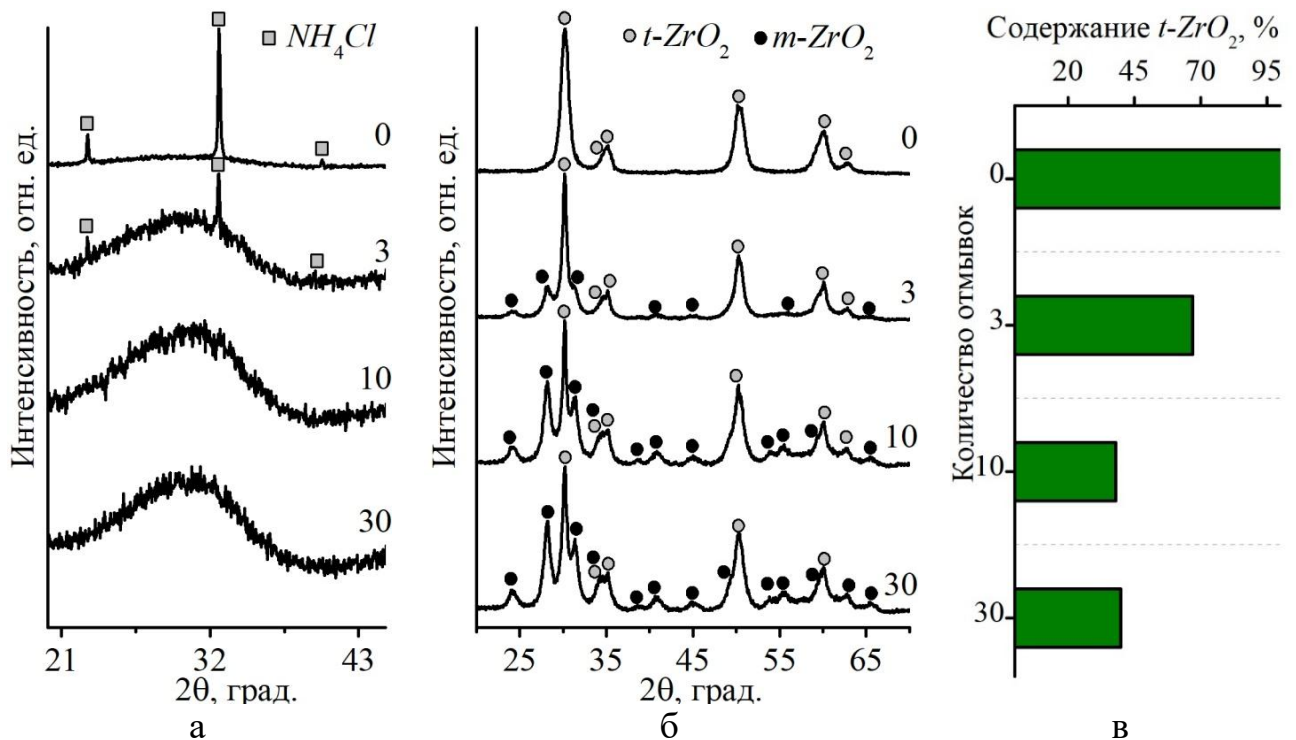


Рисунок 3.9 – Фазовый состав осадков, обработанных различным количеством изопропилового спирта: а – после сушки при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , б – после термической обработки при  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , в – результаты количественного фазового анализа порошков после термической обработки при  $450\text{ }^\circ\text{C}$

Предварительная отмывка продукта осаждения водой (до содержания хлорид ионов на уровне  $\sim 500 \text{ ppm}$ ) и конечная обработка спиртами с применением ультразвука также способствуют увеличению доли  $m\text{-ZrO}_2$  в термически обработанных порошках (рисунок 3.10, дифрактограммы а и б) по сравнению с обработкой водой. Так, дополнительная отмывка осадка этанолом или изопропанолом с обработкой полученной суспензии ультразвуком способствует увеличению содержания фазы  $m\text{-ZrO}_2$  до 60 об. % и 70 об. %, соответственно. Следует отметить, что обработка ультразвуком осадков, отмытых только водой, не приводит к существенному изменению содержания  $m\text{-ZrO}_2$  в термически обработанных порошках (рисунок 3.6, дифрактограмма а и 3.10, дифрактограмма в).

С целью выявления дополнительного влияния спиртовой среды на фазовый состав и дисперсность термически обработанных порошков в работе проводили синтез  $\text{ZrO}_2$  методом осаждения 25 %-ным раствором аммиака из водно-спиртовых растворов оксихлорида циркония. Последующая отмывка осадков проводилась соответствующим спиртом. Термическую обработку проводили при температуре  $450^\circ\text{C}$ . Картины дифракции приведены на рисунке 3.10 (дифрактограммы в и г). Установлено, что осаждение из растворов соли в смеси воды и этанола способствует увеличению содержания фазы  $m\text{-ZrO}_2$  в прокаленном порошке до 75 об. %. При термической обработке продукта осаждения из смеси вода-изопропанол содержание  $m\text{-ZrO}_2$  составляет 50 об. %.

Причиной зависимости содержания неравновесного  $t\text{-ZrO}_2$  от способа обработки продукта осаждения является, вероятно, действие механизма, основанного на агрегации частиц порошка (раздел 1.3.3). Поскольку в агрегированных порошках частицы объединены прочными химическими связями, соседние частицы могут оказывать сопротивление фазовому преобразованию. Следует отметить, что на качественном уровне механизм стабилизации тетрагональной фазы за счет агрегации частиц близок к механизму стабилизации за счет жесткой матрицы.

Анализ научной литературы свидетельствует о том, что применение спиртов для отмывки осадка может способствовать получению низкоагрегированных порошков. Авторы работы [280] предложили модель, согласно которой обработка

осадка этиловым спиртом приводит к замене части концевых  $OH$  групп на поверхности частиц на этокси-группы. Этокси-группы выступают в качестве стерических стабилизаторов и препятствуют сближению частиц в коллоидном растворе. Подобный механизм может проявляться и при отмывке осадка изопропанолом.

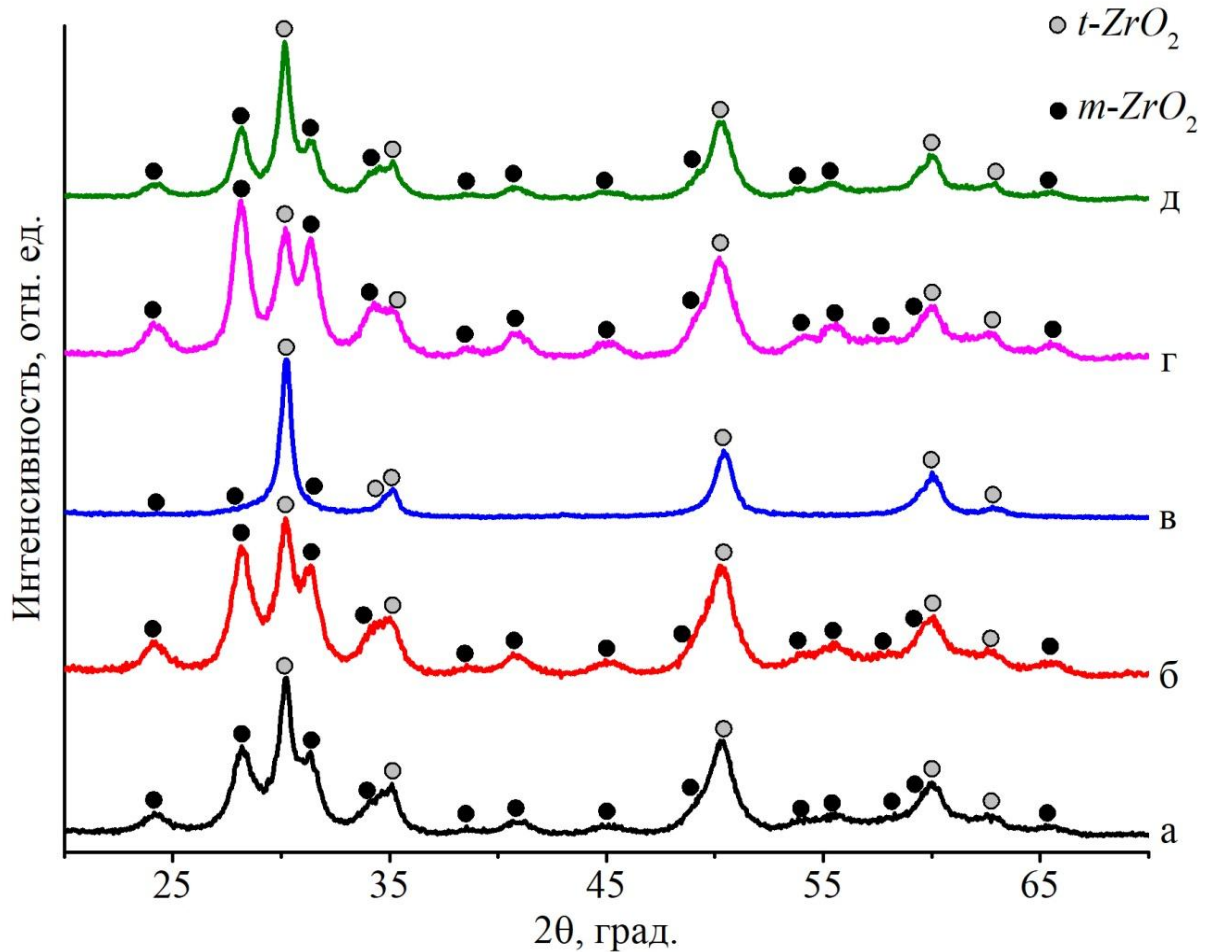


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы образцов, синтезированных в различных условиях и термически обработанных при  $450\text{ }^\circ\text{C}$ : а – отмывка осадка водой и этанолом с применением ультразвука, б – отмывка осадка водой и изопропанолом с применением ультразвука, в – отмывка осадка водой с применением ультразвука, г – осаждение в смеси воды и этанола, д – осаждение в смеси воды и изопропанола

С целью изучения влияния агрегации частиц порошка на фазовый состав в работе проводилась сравнительная оценка диспергируемости порошков. Эксперимент включал подготовку водных суспензий из термически обработанных порошков, диспергирование материала посредством ультразвуковых колебаний и анализ распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции. Этот ме-

тод позволяет получить статистически достоверную выборку по размерам дисперсной фазы в коллоидном растворе. На рисунках 3.11 – 3.15 представлены данные о фракционном составе исследуемых порошков.

Экспериментально установлено, что применение воды для отмывки осадков приводит к получению крупных агрегатов с  $D_{50} \sim 12$  мкм ( $D_{50} = X$  означает, что 50 % частиц/агрегатов имеют размер менее  $X$ ; аналогично  $D_{90} = Y$  означает, что 90 % частиц/агрегатов имеют размер менее  $Y$ ). Замена воды спиртами способствует снижению размеров  $D_{50}$  и  $D_{90} \sim$  на 50 %. При этом значения  $D_{50}$  и  $D_{90}$ , соответствующие порошкам, полученным осаждением из водно-спиртовых растворов, на  $\sim 20$  % ниже, чем порошкам, полученным из водных растворов и отмытых спиртами (рисунок 3.16). Следует отметить, что, независимо от способа отмывки осадков, на гистограммах распределения частиц по размерам отсутствует фракция частиц в нанодиапазоне, а доля частиц с размером в субмикронном диапазоне не превышает 5 %.

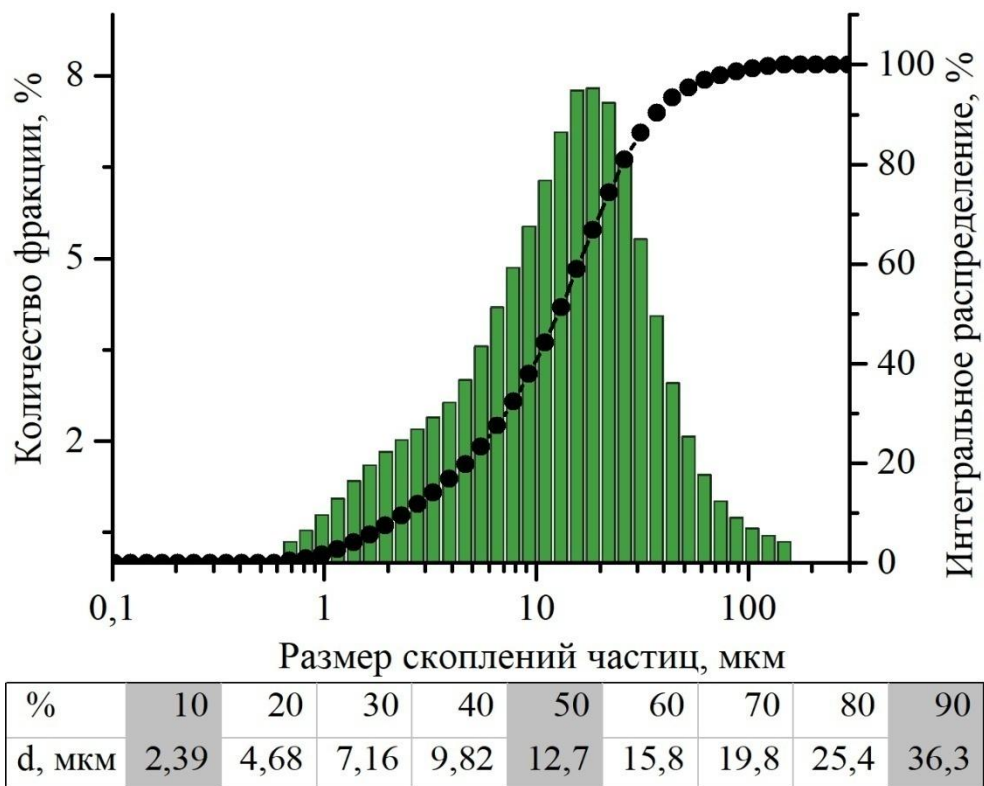


Рисунок 3.11 – Распределение скоплений частиц по размерам, полученное методом лазерной дифракции, для порошка, отмытого водой и термически обработанного при 450 °С



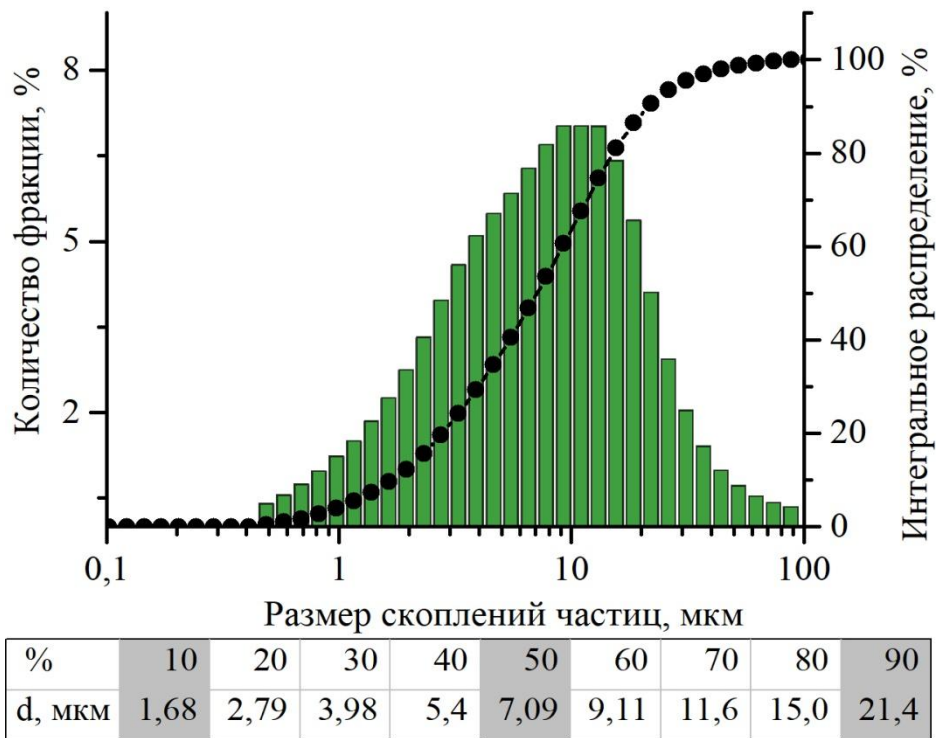


Рисунок 3.12 – Распределение скоплений частиц по размерам, полученное методом лазерной дифракции, для порошка, отмытого этанолом и термически обработанного при 450 °C

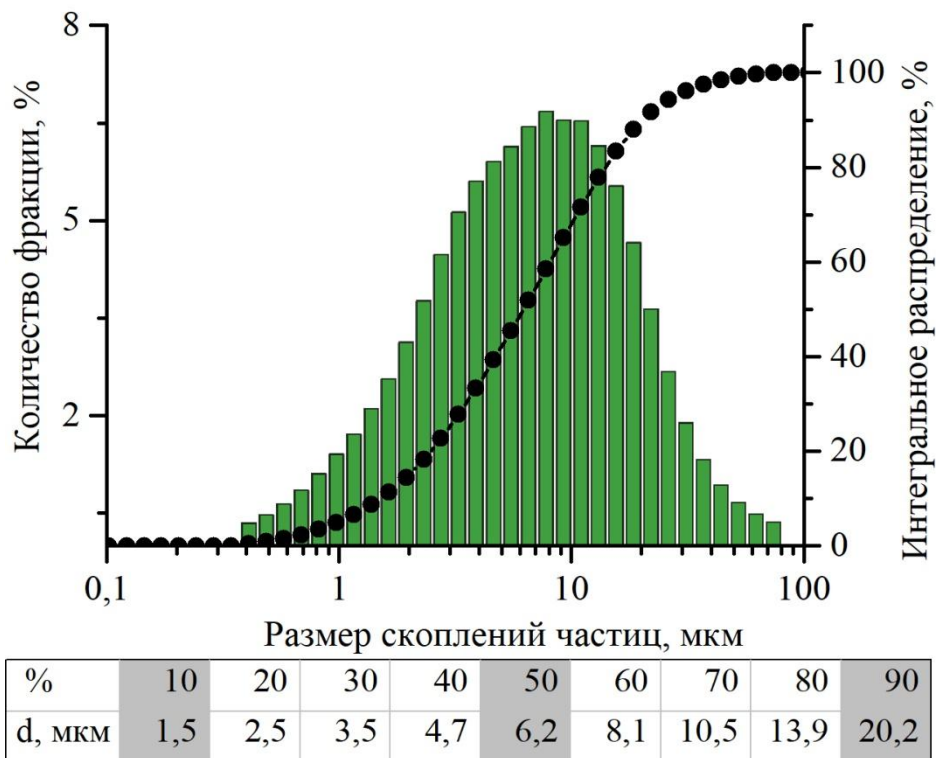


Рисунок 3.13 – Распределение скоплений частиц по размерам, полученное методом лазерной дифракции, для порошка, отмытого изопропанолом и термически обработанного при 450 °C

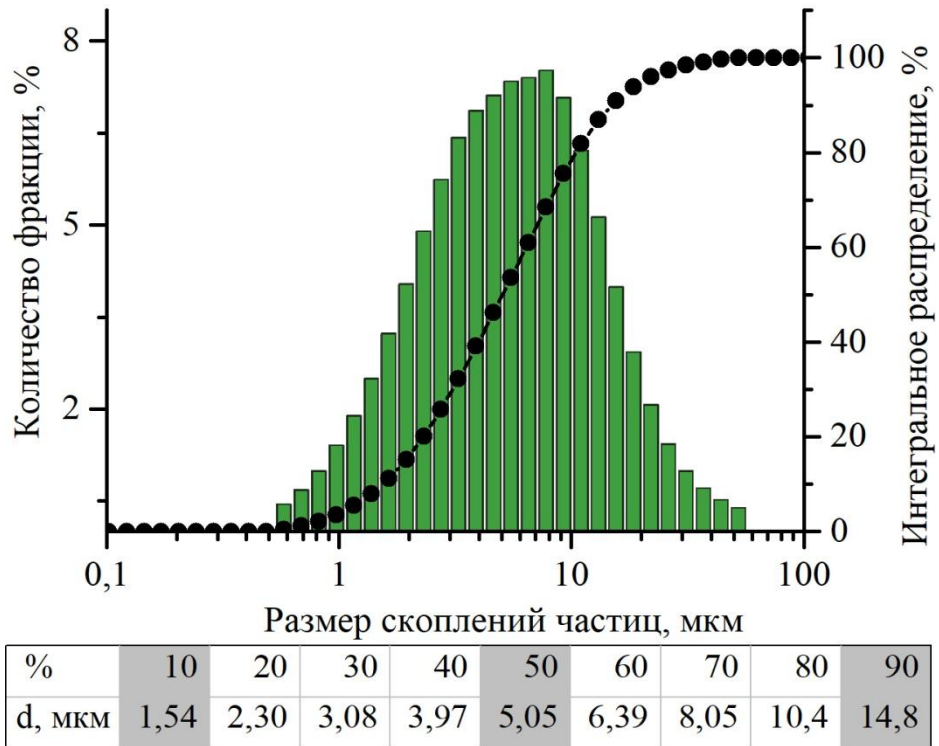


Рисунок 3.14 – Распределение скоплений частиц по размерам, полученное методом лазерной дифракции, для порошка, осажденного в смесь воды и этанола, отмытого этанолом и термически обработанного при 450 °С

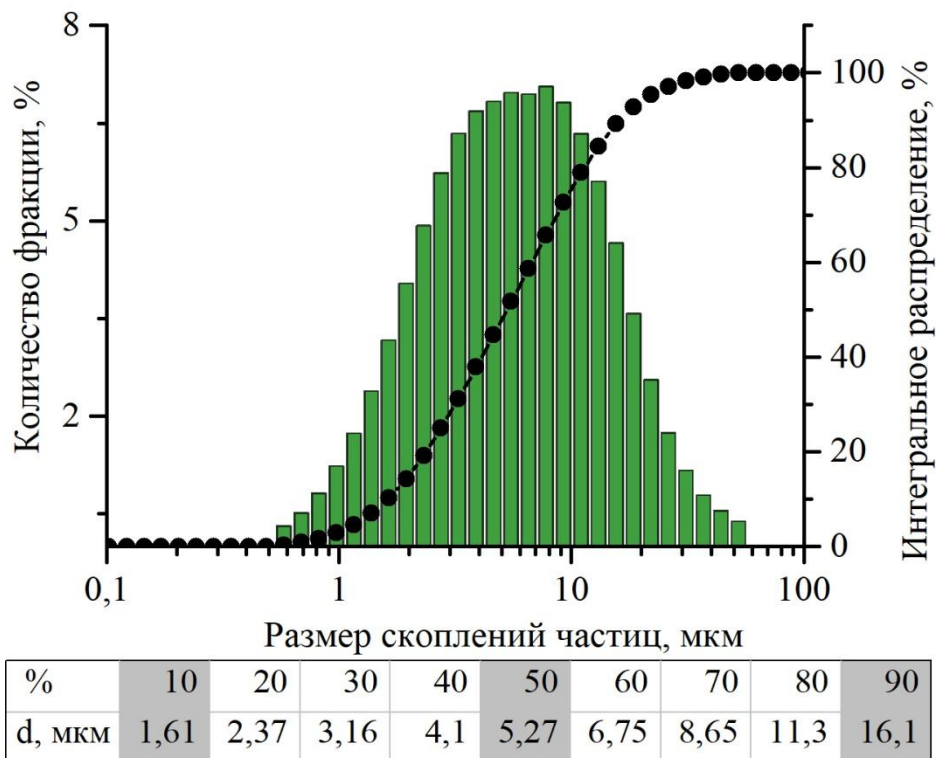


Рисунок 3.15 – Распределение скоплений частиц по размерам, полученное методом лазерной дифракции, для порошка, осажденного в смесь воды и изопропанола, отмытого изопропанолом и термически обработанного при 450 °С

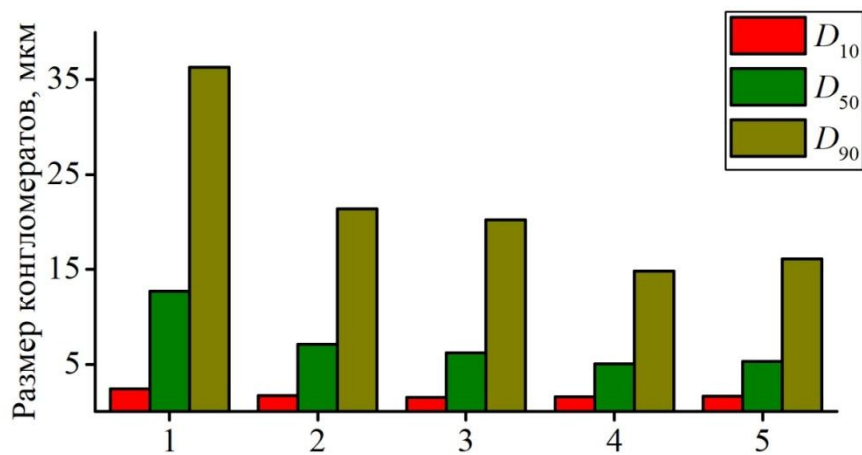


Рисунок 3.16 – Сравнение значений  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$  прокаленных порошковых проб, предварительно обработанных в различных средах. 1 – вода, 2 – этанол, 3 – изопропанол, 4 – вода-этанол, 5 – вода-изопропанол

Размеры и морфологию исходных частиц определяли методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения. На основании анализа микрофотографий порошков, представленных на рисунке 3.17, установлено, что частицы имеют форму, близкую к сферической. Средний размер частиц составляет  $\sim 20$  нм. Частицы порошка образуют скопления размерами  $\sim 100$  нм. При этом порошки, обработанные как водой, так и спиртом, близки по морфологии и размерам частиц.

Дополнительно о влиянии агрегации на сохранение полиморфной модификации  $t\text{-ZrO}_2$  свидетельствуют результаты исследований фазового состава и структуры порошков, полученных термическим разложением 8-водного оксихлорида циркония. В диссертационной работе прокалка  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  проводилась при 450 и 900 °C. На рисунке 3.18 представлена дифрактограмма образца, экспериментально полученного путем термического разложения  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при 450 °C и охлаждения до комнатной температуры. Анализ дифрактограмм свидетельствует о том, что фазовый состав соли, прокаленной при 450 °C, представлен только неравновесным  $t\text{-ZrO}_2$ . Прокалка соли при температуре 900 °C приводит к образованию фазы  $m\text{-ZrO}_2$ .

Методом растровой электронной микроскопии в работе исследовали морфологию и размеры порошков, полученных термическим разложением соли. Следует отметить, что в литературе данному вопросу внимания уделяется мало.

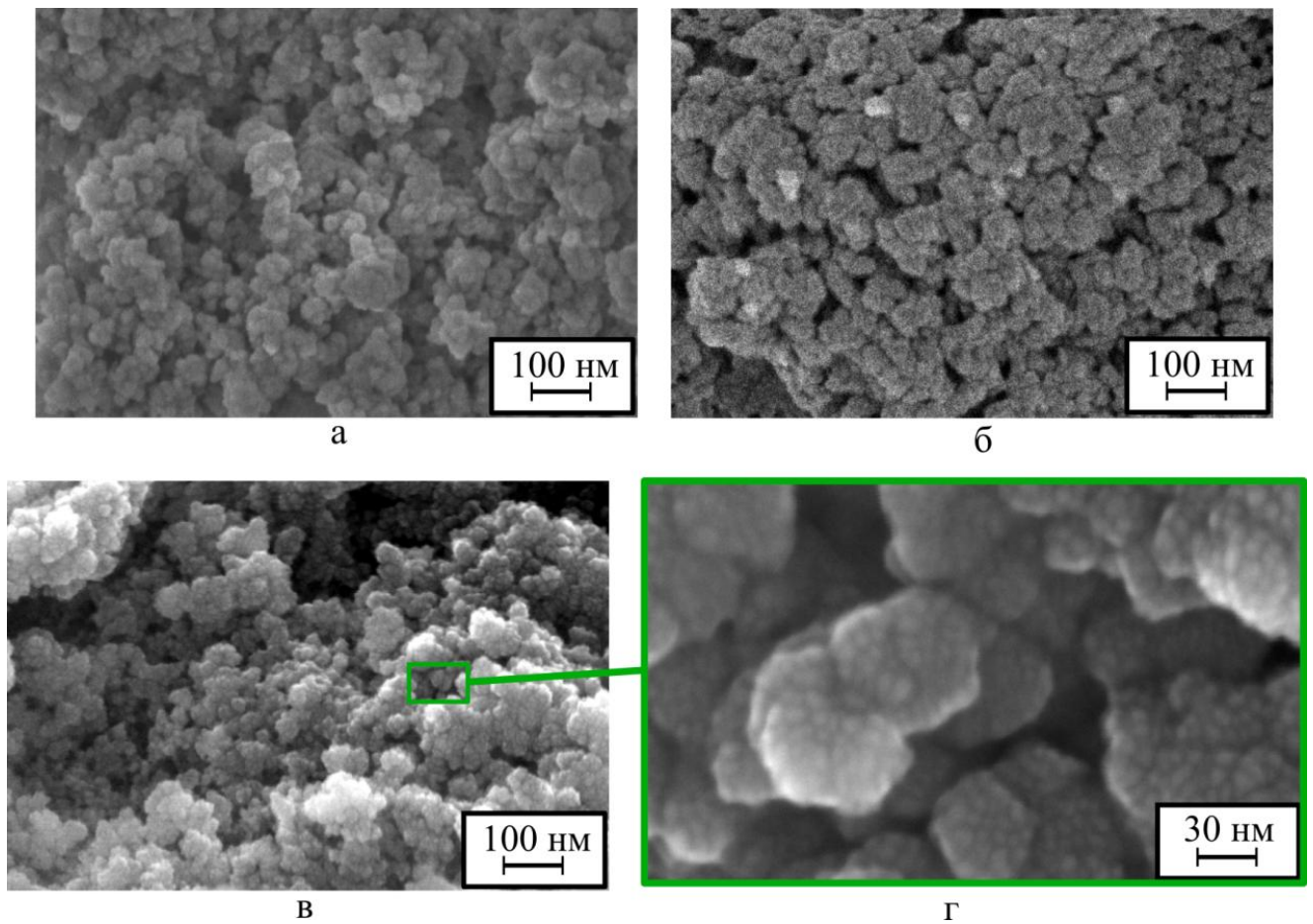


Рисунок 3.17 – РЭМ-микрофотографии порошков диоксида циркония, термически обработанных при 450 °С и синтезированных с применением различных сред для отмывки продуктов осаждения: а – отмывка водой, б – отмывка этанолом, в, г – отмывка изопропанолом

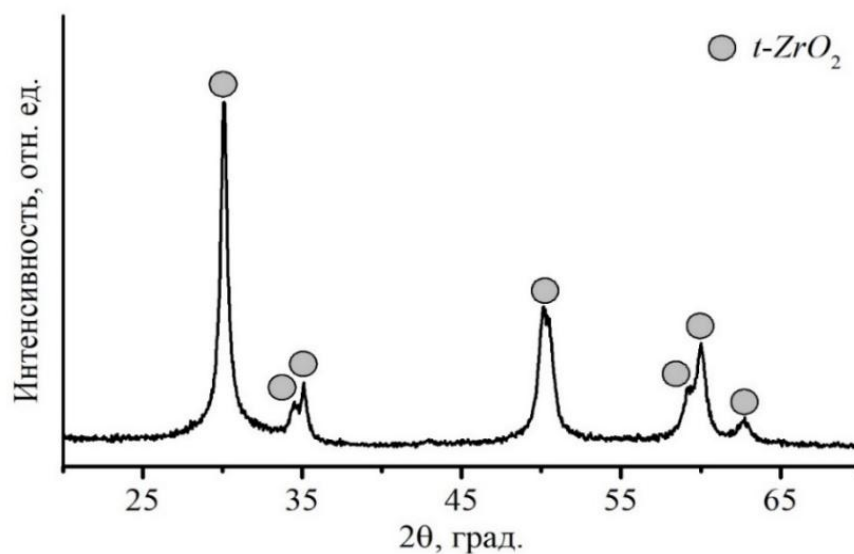


Рисунок 3.18 – Дифракционная картина продукта, полученного из 8-водного оксихлорида циркония в процессе термической обработки при 450 °С

Установлено, что  $ZrO_2$ -порошок, полученный прокалкой соли при  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , является сильно агрегированным (рисунок 3.19 а).  $ZrO_2$ -агрегаты преимущественно наследует морфологию исходной соли. Средний поперечный размер агрегатов составляет  $20\text{ }\mu\text{м}$ , продольный –  $100\text{ }\mu\text{м}$ . Агрегаты состоят из отдельных структурных единиц толщиной  $3\text{ }\mu\text{м}$  и длиной  $50\text{ }\mu\text{м}$ , морфологически схожих с волокнами. Волокна соединены друг с другом по продольной стенке (рисунок 3.19 б). Присутствие продольных и поперечных трещин свидетельствует о формировании высоких термических напряжений в процессе термообработки соли. Волокна преимущественно полые, что обусловлено, вероятно, процессами газовой выделения при разложении соли (рисунок 3.19 в).

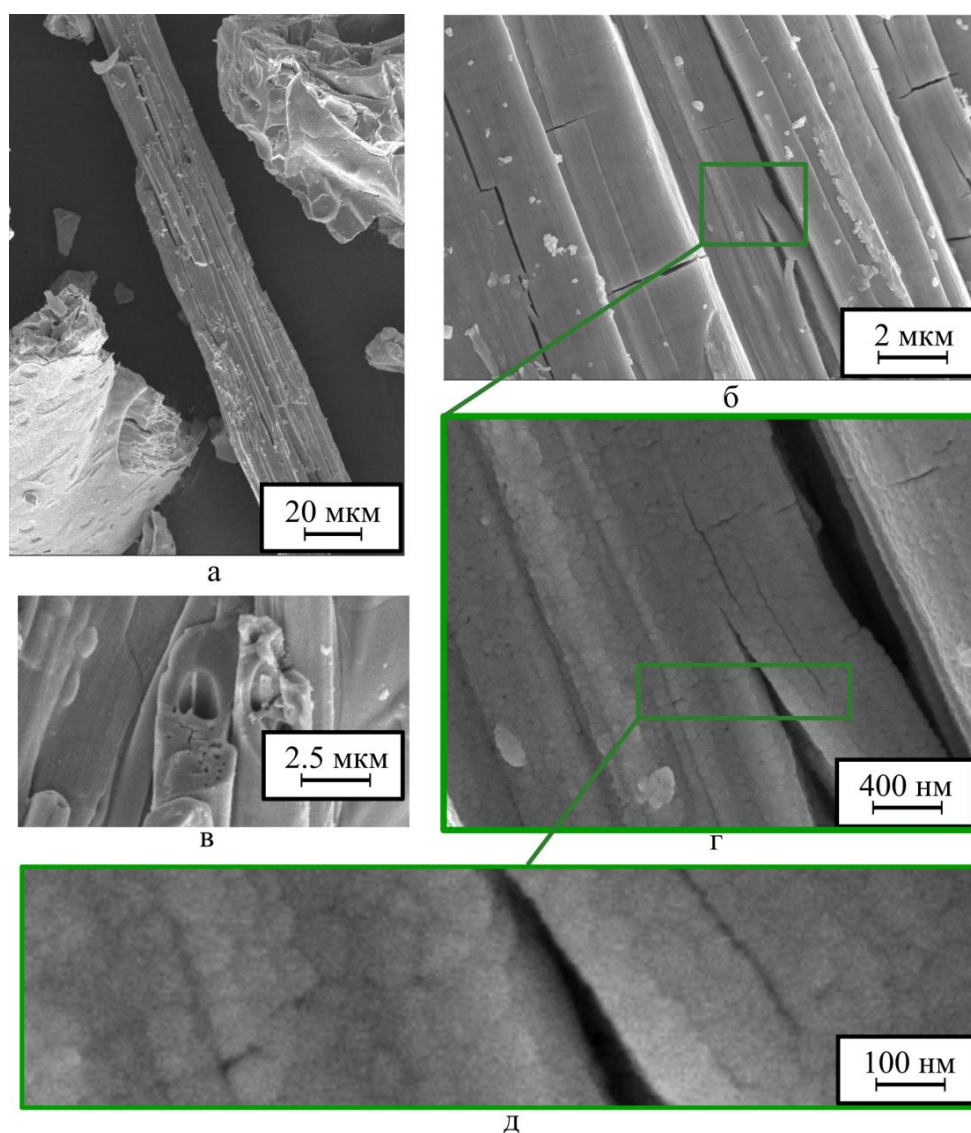


Рисунок 3.19 – Морфология агрегатов диоксида циркония, полученного термическим разложением соли  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

Детальные структурные исследования показали, что стенки волокон не являются монолитными, а состоят из сферических частиц со средним размером  $\sim 50$  нм (рисунок 3.19 г, д). Плотное расположение частиц относительно друг друга позволяет сделать предположение о вкладе агрегации частиц в стабилизацию неравновесной  $t\text{-ZrO}_2$  фазы. Частицы, образующие агрегаты, связаны друг с другом прочной химической связью, что позволяет им оказывать сопротивление изменению своего объема, и, таким образом, подавлять  $t \rightarrow m$  преобразование. Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о высоком влиянии степени агрегации частиц порошков нелегированного диоксида циркония на их фазовый состав.

### **3.2.2 Эволюция фазового состава синтезированного диоксида циркония при нагреве и охлаждении порошковых проб**

С использованием методов синхронного термического и рентгенофазового анализов в диссертационной работе исследованы процессы, развивающиеся при термическом разложении продуктов осаждения. В большинстве работ анализ фазовых превращений, имеющих место при нагреве пробы в высокотемпературной камере дифрактометра, проводят в среде вакуума. Как указывалось ранее, недостаток кислорода в атмосфере, используемой при термической обработке осадков, оказывает влияние на фазовый состав диоксида циркония. В диссертационной работе при реализации обоих методов термического анализа измерения проводили в воздушной атмосфере. ДТА-кривые и картины дифракции регистрировали на стадиях нагрева и охлаждения.

В разделе 3.1 диссертационной работы было показано, что фазовый состав образцов при температуре кристаллизации характеризуется присутствием только  $t\text{-ZrO}_2$  (рисунок 3.3). Анализ дифрактограмм образцов, охлажденных в печи дифрактометра от температуры  $450\text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью  $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ , подтверждает влияние среды, применяемой для отмывки продуктов химического синтеза на фазовый состав порошков диоксида циркония (рисунок 3.20, дифрактограммы 1). Образцы,

обработанные водой, характеризуются практически полным отсутствием фазы  $m\text{-ZrO}_2$ , в то время как в образцах, обработанных спиртом, количество моноклинной фазы на 40 % выше. Однако содержание  $m\text{-ZrO}_2$ , зафиксированное в образцах после охлаждения в печи дифрактометра, существенно меньше, чем в образцах, термически обработанных в камерной печи (рисунки 3.6 и 3.20). На рисунке 3.20 представлены дифрактограммы образцов, охлажденных с различной скоростью от температуры нагрева.

Экспериментально установлено, что повышение скорости охлаждения сопровождается повышением доли  $t\text{-ZrO}_2$  во всех образцах. При этом независимо от способа отмывки осадка содержание фазы  $m\text{-ZrO}_2$  снижается на ~ 20 об. % при увеличении скорости охлаждения до 50 °C/мин. Эта особенность свидетельствует о существенном влиянии кинетических параметров процесса на фазовый состав порошка. Следует отметить, что большинство исследователей не указывают величину скорости охлаждения материала от температуры прокалики осадков, что затрудняет анализ литературных данных.

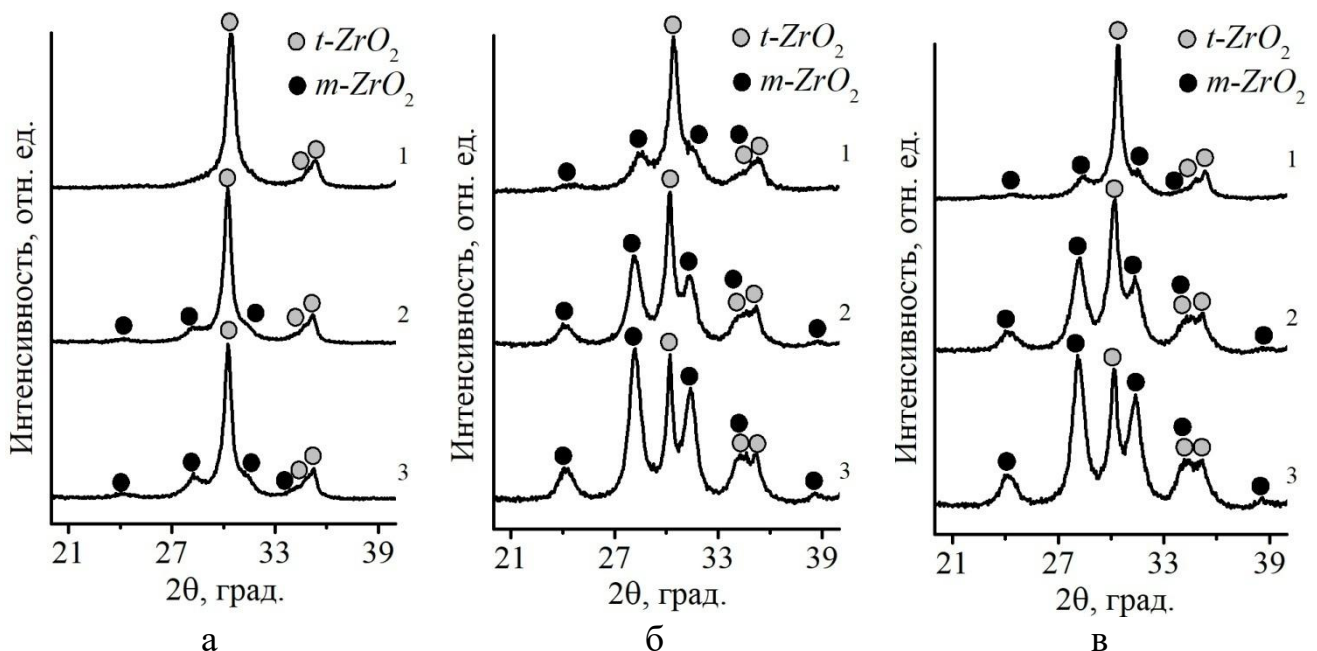


Рисунок 3.20 – Картины дифракции образцов, охлажденных по различным режимам: а – обработка водой, б – обработка этиловым спиртом, в – обработка изопропиловым спиртом  
(1 – 50 °C/мин, 2 – охлаждение на воздухе, 3 – охлаждение с печью)

Для определения начала и конца фазового превращения в работе проводился анализ фазового состава при охлаждении материала от температуры нагрева. Количественный анализ дифрактограмм, полученных при охлаждении образцов от температуры 450 °C с шагом 50 °C, свидетельствует о том, что  $t \rightarrow m$  превращение происходит при температуре, близкой к комнатной (рисунок 3.21). Увеличение температуры нагрева до 600 °C приводит к повышению температуры начала фазового превращения при охлаждении материала (рисунок 3.22). В этом случае превращение начинается при ~150 °C. Содержание  $m$ -фазы в образце равномерно возрастает с понижением температуры. После охлаждения до комнатной температуры содержание  $m\text{-ZrO}_2$  в образцах составляет 50 и 60 об. % при скоростях охлаждения 50 и 5 °C/мин, соответственно.

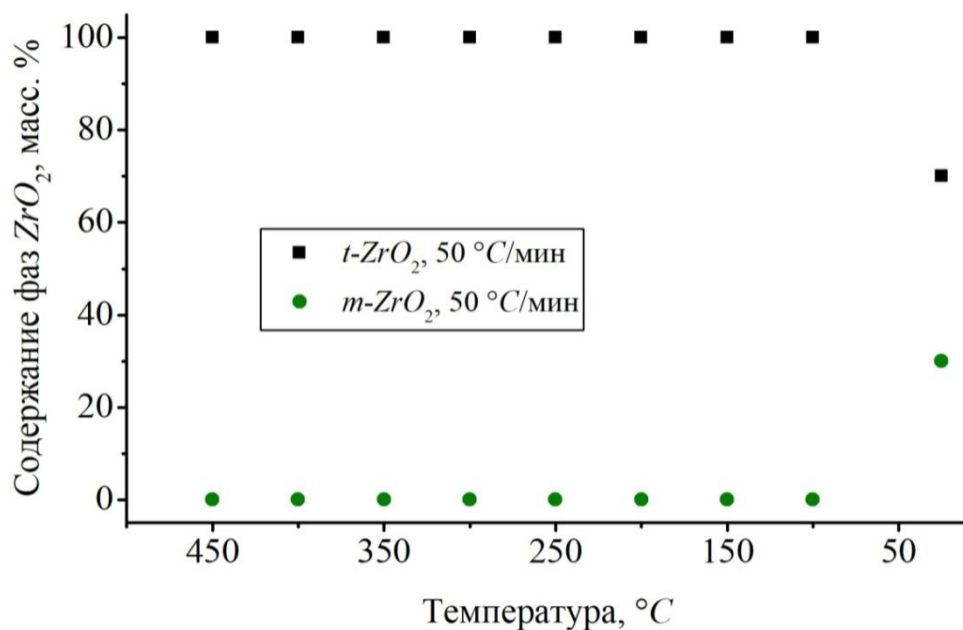


Рисунок 3.21 – Изменение фазового состава порошка диоксида циркония при охлаждении от 450 °C (продукт осаждения отмыт изопропиловым спиртом)

На основании анализа ДТА-кривых, полученных при охлаждении порошковых проб от 450, 600 и 800 °C, установлено, что структурные изменения, зафиксированные методом рентгенофазового анализа, не сопровождаются появлением заметных аномалий на кривых ДТА.

Образцы, предварительно обработанные при 600 °C, нагревали в ячейке СТА до температуры 1300 °C, которая соответствует области существования рав-



новесного высокотемпературного тетрагонального  $ZrO_2$ . Наличие тепловых эффектов, которые могли бы быть связаны с фазовым превращением  $ZrO_2$ , не зафиксировано (таблица 3.4). При этом на ДТА-кривых, полученных при охлаждении образцов от  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ , выявлены экзотермические эффекты, связанные с превращением равновесной фазы  $t-ZrO_2$  в  $m-ZrO_2$ . Температура экзоэффекта, зафиксированная при охлаждении синтезированных порошков, примерно на  $100\text{ }^\circ\text{C}$  ниже, чем температура экзоэффекта, зафиксированная при охлаждении порошка коммерческого диоксида циркония. Вместе с тем, при повторных нагревах образцов в ячейке СТА до температуры  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  на кривой ДТА проявляются экзотермические эффекты, характерные для превращения равновесного  $m-ZrO_2$  в равновесный  $t-ZrO_2$ . Следует отметить также, что после двух последовательных циклов нагрева до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  все образцы теряли  $\sim 1,5\%$  массы.

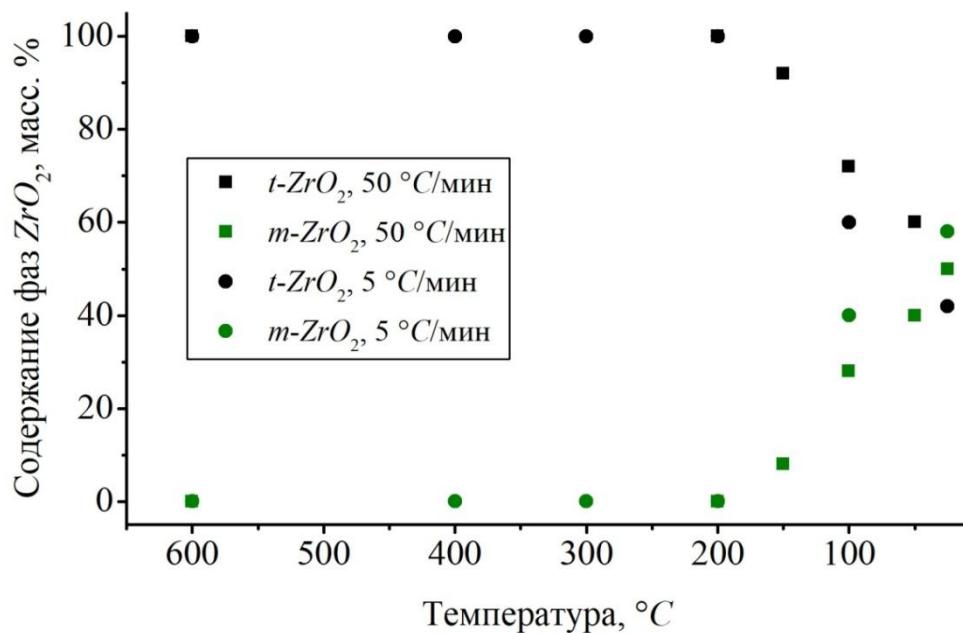


Рисунок 3.22 – Изменение фазового состава порошка диоксида циркония при охлаждении от  $600\text{ }^\circ\text{C}$  с различными скоростями (продукт осаждения отмыт изопропиловым спиртом)

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при первичном нагреве продуктов химического синтеза формируется только фаза  $t-ZrO_2$ . Преобразование неравновесного диоксида циркония  $t-ZrO_2$  в стабильный  $m-ZrO_2$  имеет место при охлаждении материала от температуры термической обработки. На фактический

фазовый состав порошков нелегированного  $ZrO_2$ , синтезированных методом осаждения и термически обработанных при температурах до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере, наибольшее влияние оказывают степень агрегации порошка и кинетика превращения.

Таблица 3.4 – Значения температуры максимумов тепловых эффектов на кривых ДТА, соответствующих  $m \rightarrow t$  (при нагреве) и  $t \rightarrow m$  превращениям (при охлаждении)

Режим	Температура максимума эндоэффекта при нагреве, $^\circ\text{C}$	Температура максимума экзоэффекта при охлаждении, $^\circ\text{C}$
Обработка осадка этанолом, предварительный нагрев до $600\text{ }^\circ\text{C}$ с охлаждением в ячейке СТА, повторный нагрев до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждение до $50\text{ }^\circ\text{C}$ в ячейке СТА	-	879
Обработка осадка этанолом, 2-й цикл нагрева до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждения до $50\text{ }^\circ\text{C}$ в ячейке СТА	1164	911
Обработка осадка изопропанолом, предварительный нагрев до $600\text{ }^\circ\text{C}$ с охлаждением в ячейке СТА, повторный нагрев до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждение до $50\text{ }^\circ\text{C}$ в ячейке СТА	-	891
Обработка осадка изопропанолом, 2-й цикл нагрева до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждения до $50\text{ }^\circ\text{C}$ в ячейке СТА	1171	910
Обработка осадка изопропанолом, предварительная термообработка при $450\text{ }^\circ\text{C}$ с охлаждением в печи, нагрев до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждение до $50\text{ }^\circ\text{C}$ в ячейке СТА	-	952
Материал сравнения (коммерческий $m\text{-}ZrO_2$ ), нагрев до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждение до $50\text{ }^\circ\text{C}$ в ячейке СТА	1181	967

### Выводы по 3 главе

1. Методами синхронного термического и высокотемпературного рентгенофазового анализа установлено, что содержание воды в продуктах осаждения из

1 М водных растворов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  оказывает влияние на температуру их кристаллизации при нагреве в воздушной атмосфере. Замена воды на этиловый и изопропиловый спирты для отмывки аморфных продуктов осаждения вызывает повышение температуры их кристаллизации на  $\sim 10$  и  $20$  °С. Предварительное удаление большей части воды из продуктов осаждения в процессе их двухчасовой термической обработки при  $250$  °С приводит к снижению различий между значениями температуры кристаллизации образцов, отмываемых спиртами и водой.

2. Методом высокотемпературной дифракции рентгеновского излучения установлено, что отмывка осадков водой, этиловым или изопропиловым спиртами не оказывает влияния на фазовый состав образцов при температуре их кристаллизации. При нагреве продуктов осаждения формируется только фаза  $t-ZrO_2$ . Тетрагонально-моноклинное фазовое превращение развивается на стадии охлаждения образцов от температуры нагрева.

3. Использование этилового или изопропилового спиртов на различных стадиях синтеза способствует снижению размеров агрегатов частиц  $D_{50}$  и  $D_{90}$  примерно на 50 %. Методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что морфология частиц порошков, обработанных как водой, так и спиртом, близка к сферической. Средний размер частиц составляет  $\sim 20$  нм и слабо зависит от способа отмывки осадка. Вместе с тем фазовый состав порошков, термически обработанных при  $450$  °С и охлажденных до комнатной температуры, зависит от вида спирта и этапа его введения. Содержание моноклинной модификации диоксида циркония в порошках, полностью отмываемых водой, составляет 20 об. %, этиловым спиртом – 65 об. %, изопропиловым спиртом – 60 об. %. Предварительная отмывка продуктов осаждения водой и конечная – изопропиловым спиртом при воздействии ультразвуковых колебаний приводит к повышению содержания  $ZrO_2$  моноклинной модификации до 70 об. %. Использование этилового спирта на этапе осаждения способствует увеличению содержания фазы  $m-ZrO_2$  в прокаленном порошке до 75 об. %.

4. Механизм стабилизации тетрагонального диоксида циркония, основанный на формировании кислородных вакансий, в условиях термической обработки

продуктов осаждения в камерной печи при 450 °C на воздухе, вероятно, не является доминирующим. Дополнительная продувка воздухом при термической обработке осадков, отмытых как спиртами, так и водой, приводит к повышению объемной доли моноклинного диоксида циркония не более чем на 10 об. %.

5. На основании анализа литературных данных, а также результатов, полученных методами лазерной дифракции, растровой электронной микроскопии и дифракции рентгеновского излучения, можно предположить, что агрегация синтезированных частиц, термически обработанных при 450 °C, оказывает существенное влияние на их фазовый состав. Частицы, образующие агрегаты, связаны друг с другом прочной химической связью, что является фактором, определяющим сопротивление объемному эффекту при фазовом превращении диоксида циркония. Наибольшей долей тетрагонального диоксида циркония (~ 80 – 95 об. %) характеризуются порошки, подготовленные по следующим режимам синтеза:

- прямое осаждение из 2,5 М водных растворов с отмывкой осадка изопропиловым спиртом;
- прямое осаждение из 1 М водного раствора без отмывки или с отмывкой осадков водой;
- непосредственное термическое разложение 8-водного оксихлорида циркония.

6. В процессе термической обработки аморфных продуктов осаждения, нагретых до 450 – 800 °C, преобразования неравновесной фазы  $t\text{-ZrO}_2$  в стабильную фазу  $m\text{-ZrO}_2$  развиваются на этапе охлаждения образцов в широком диапазоне температур и зависят от максимальной температуры нагрева и скорости охлаждения материала. При охлаждении осадков, нагретых до 450 °C, фазовое превращение начинается в диапазоне температур 50 – 25 °C. Нагрев аморфных осадков до 600 °C приводит к увеличению температуры начала фазового превращения при охлаждении до ~ 150 °C. При дальнейшем охлаждении до комнатной температуры содержание фазы  $m\text{-ZrO}_2$  возрастает с 10 до 50 об. %. Увеличение максимальной температуры нагрева осадков до 1300 °C, соответствующей области существования высокотемпературной тетрагональной фазы, способствует на этапе охла-

ждения повышению температуры  $t \rightarrow m$  превращения до  $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Установлено, что независимо от способа отмывки осадка при его нагреве до  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  увеличение скорости охлаждения до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  способствует снижению в синтезированном порошке содержания фазы  $m\text{-ZrO}_2$  на  $\sim 20$  об. %.

## ГЛАВА 4 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ АЛЮМОЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В данном разделе представлены результаты исследований структуры алюмоциркониевой керамики и оценка ее влияния на механические свойства материалов. Основное внимание уделялось изучению особенностей формирования метастабильной тетрагональной фазы  $ZrO_2$ . Детально проанализированы процессы, развивающиеся в приповерхностных слоях керамических образцов после гидротермальной обработки.

### 4.1 Влияние способов стабилизации $t-ZrO_2$ на структуру и механические свойства алюмоциркониевой керамики

Анализ литературных данных показал, что нелегированный диоксид циркония  $t-ZrO_2$  может сохраняться в структуре спеченной алюмоциркониевой керамики в метастабильном состоянии. Следует отметить, что значительная доля опубликованных в литературе данных соответствует материалам, полученным с использованием метода горячего прессования. Исследованиям метастабильности нелегированного  $ZrO_2$  в алюмоциркониевых керамических материалах, подготовленных методом свободного спекания образцов, посвящено сравнительно мало работ [285, 286]. В то же время этот метод экономически выгоден и по этой причине широко распространён при производстве *ZTA*-керамики.

Представленные в литературных источниках данные свидетельствуют об относительно низких значениях предела прочности при изгибе *ZTA*-керамики, полученной по технологии сухого прессования с последующим свободным спеканием. В большинстве случаев низкий уровень прочности керамики обусловлен двумя факторами. Речь идет о неомогенном распределении оксида алюминия и диоксида циркония, а также о размерах и характере распределения технологических дефектов, возникших на стадии компактирования образцов. Известно, что прочность *ZTA*-керамики, полученной по технологии горячего прессования, может

коррелировать со структурно-фазовым состоянием  $ZrO_2$ -составляющей. Однако низкий уровень механических свойств керамических материалов аналогичного состава, полученных с использованием метода свободного спекания, обусловленный присутствием технологических дефектов, является фактором, объясняющим отсутствие подобной зависимости.

Другим важным обстоятельством, осложняющим оценку влияния метастабильного состояния диоксида циркония на свойства керамики, является использование специалистами различных методик оценки трещиностойкости материалов. Наиболее часто применяют метод индентирования. При его использовании оценивают поведение малых по величине объемов материала. Этот метод позволяет проводить исследования на компактных образцах и выбирать для анализа зоны, свободные от технологических дефектов.

Следует подчеркнуть, что приведенные в научных публикациях данные о величине критического коэффициента интенсивности напряжений для одинаковых по химическому составу материалов обычно характеризуются существенным разбросом. Объем исследований, в которых оценивают так называемую «истинную» трещиностойкость алюмоциркониевой керамики, определяемую путем четырехточечного изгиба балки с предварительно нанесенной острой трещиной, относительно мал, что не позволяет сделать однозначные выводы по анализируемой проблеме. Таким образом, на сегодняшний день актуальными являются исследования, направленные на расширение представлений о роли метастабильности тетрагонального диоксида циркония в формировании механических свойств ZTA-керамики.

В диссертационной работе все партии экспериментальных образцов были получены с использованием метода свободного спекания. Формообразование образцов проводили с применением метода холодного изостатического прессования гранулированных распылительной сушкой порошковых материалов, предварительно диспергированных в бисерной мельнице. Экспериментальные исследования проводили с использованием различных порошков диоксида циркония:

- нелегированного высокодисперсного порошка  $ZrO_2$ , синтезированного ме-

тодом осаждения из водных растворов оксихлорида циркония с отмывкой осадка изопропиловым спиртом ( $n\text{-ZrO}_2$ );

- коммерческого порошка  $ZrO_2$ , легированного 3 мол. %  $Y_2O_3$  ( $3Y\text{-ZrO}_2$ );

- коммерческого порошка моноклинного диоксида циркония, в суспензию которого вводили соединение  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  для получения в процессе спекания диоксида циркония, легированного 2 мол. % диоксида церия ( $2Ce\text{-ZrO}_2$ ).

Оценку влияния алюмооксидной матрицы на сохранение  $t\text{-ZrO}_2$  в спеченной керамике проводили по результатам структурно-фазовых исследований образцов, содержащих 10, 15 и 20 об. % нелегированного высокодисперсного  $n\text{-ZrO}_2$ . Совместный вклад алюмооксидной матрицы, легирования и размеров зерен в формирование фазового состава  $ZrO_2$ -составляющей оценивали на образцах, содержащих 15 об. % диоксида циркония.

#### 4.1.1 Анализ микроструктуры всех серий экспериментальных образцов

Результаты электронно-микроскопических исследований спеченных материалов представлены на рисунках 4.1 – 4.3. С использованием малых увеличений в структуре всех анализируемых образцов зафиксирована небольшая объемная доля технологических дефектов (рисунок 4.1 а). В частности, в некоторых микрообъемах материалов наблюдаются острые вытянутые поры длиной до 30 мкм (рисунок 4.1 б). Форма и размеры этих дефектов указывают на то, что их происхождение связано с использованием порошка, гранулированного методом распылительной сушки. В процессе свободного спекания отмеченные структурные дефекты без укрупнения зеренной структуры полностью устранены быть не могут. В то же время при анализе механических свойств исследуемых материалов зависимости между остаточной объемной долей макродефектов, их морфологией, размером и содержанием диоксида циркония не зафиксировано. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности используемого в диссертационной работе метода подготовки керамических материалов для обеспечения минимального содержания технологических дефектов после свободного спекания.



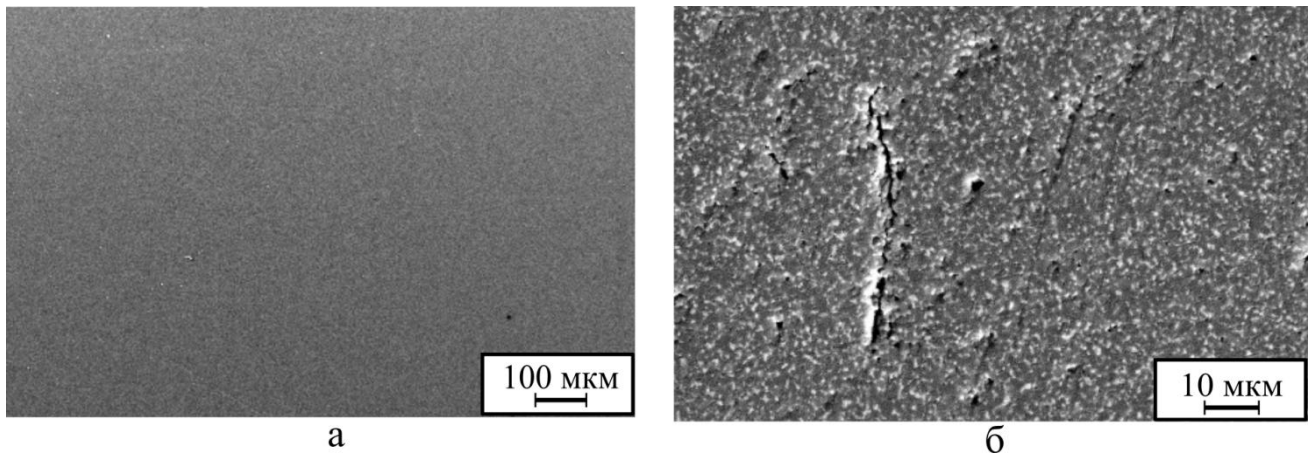


Рисунок 4.1 – Типичная структура исследуемых материалов на различных масштабных уровнях на примере керамики, содержащей 10 об. %  $n\text{-ZrO}_2$ : а – общий вид микроструктуры, б – технологический дефект в виде границы бывшей гранулы

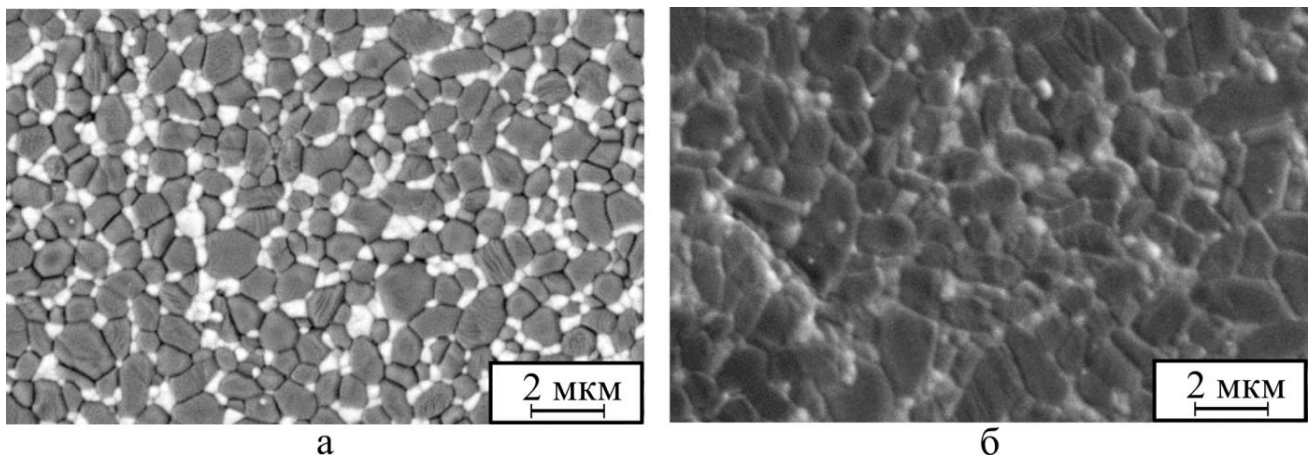


Рисунок 4.2 – Микроструктура спеченных керамических материалов состава 85 об. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15 об. %  $3\text{Y-ZrO}_2$  (а) и 85 об. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15 об. %  $2\text{Ce-ZrO}_2$  (б)

Следует подчеркнуть, что низкое содержание технологических дефектов в исследуемых материалах, а также отсутствие влияния содержания диоксида циркония на их размеры и морфологию, позволяет установить роль фазового состава  $\text{ZrO}_2$  в формировании комплекса механических свойств алюмоциркониевой керамики, полученной свободным спеканием. При этом низкое содержание технологических дефектов позволяет провести анализ влияния размеров зерен основных составляющих алюмоциркониевой керамики на ее механические свойства.

На основании предварительного анализа микроструктуры алюмоциркониевых материалов, полученных с использованием различных порошков диоксида

циркония, установлено, что  $ZrO_2$ -зерна равномерно распределены в алюмооксидной матрице (рисунки 4.2 и 4.3 а). Такой характер распределения структурных составляющих свидетельствует о высокой эффективности применения бисерной мельницы для диспергирования и смешивания суспензий порошков оксида алюминия и диоксида циркония.

В то же время детальный анализ микроструктуры образцов *ZTA*-керамики, содержащей синтезированный высокодисперсный нелегированный диоксид циркония, позволил зафиксировать ряд особенностей распределения структурных составляющих в спеченных образцах. Установлено, что при содержании  $n-ZrO_2$  в количестве 10 об. % зерна диоксида циркония распределены преимущественно по границам  $Al_2O_3$ -зерен (рисунок 4.3 б, выделено овалом). При этом увеличение доли  $n-ZrO_2$  приводит к изменению характера распределения зерен как оксида алюминия, так и диоксида циркония. Экспериментально установлено, что микроструктура таких материалов характеризуется присутствием локальных областей скопления 4 – 6 зерен одного химического состава (рисунок 4.3 в, г).

Для более подробного выявления особенностей тонкого строения материалов в диссертационной работе был проведен количественный анализ структурных составляющих. На рисунке 4.4 показаны гистограммы распределения размеров  $ZrO_2$ -зерен в структуре алюмоциркониевых керамик, полученных с использованием порошка  $n-ZrO_2$ . В таблицах 4.1 и 4.2 приведены характерные размеры  $ZrO_2$ - и  $Al_2O_3$ -зерен, рассчитанные по экспериментально полученным дифференциальным ( $D_{cp.}$ ) и интегральным ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$ ) распределениям зерен по размерам. Установлено, что размеры  $D_{cp.}$  и  $D_{50}$   $ZrO_2$ -составляющей возрастают на ~ 50 % при увеличении общего содержания диоксида циркония в композитах. Вместе с тем увеличение содержания  $n-ZrO_2$  с 10 до 20 об. % приводит к двукратному росту размера  $D_{90}$ . С целью дополнительной оценки распределения зерен  $ZrO_2$ -составляющей по размерам проводили аппроксимацию экспериментальных дифференциальных кривых функцией нормального распределения. С использованием полученных данных было установлено, что увеличение содержания  $n-ZrO_2$  с 10 до 15 об. % способствует незначительному уменьшению ширины (среднеквадратическое от-

клонение в функции нормального распределения) кривой нормального распределения. При этом структура материала, содержащего 20 об. %  $n\text{-ZrO}_2$ , характеризуется бóльшим разбросом значений размеров зерен  $ZrO_2$ , а также наличием дополнительного максимума в диапазоне размеров 800 – 1100 нм.

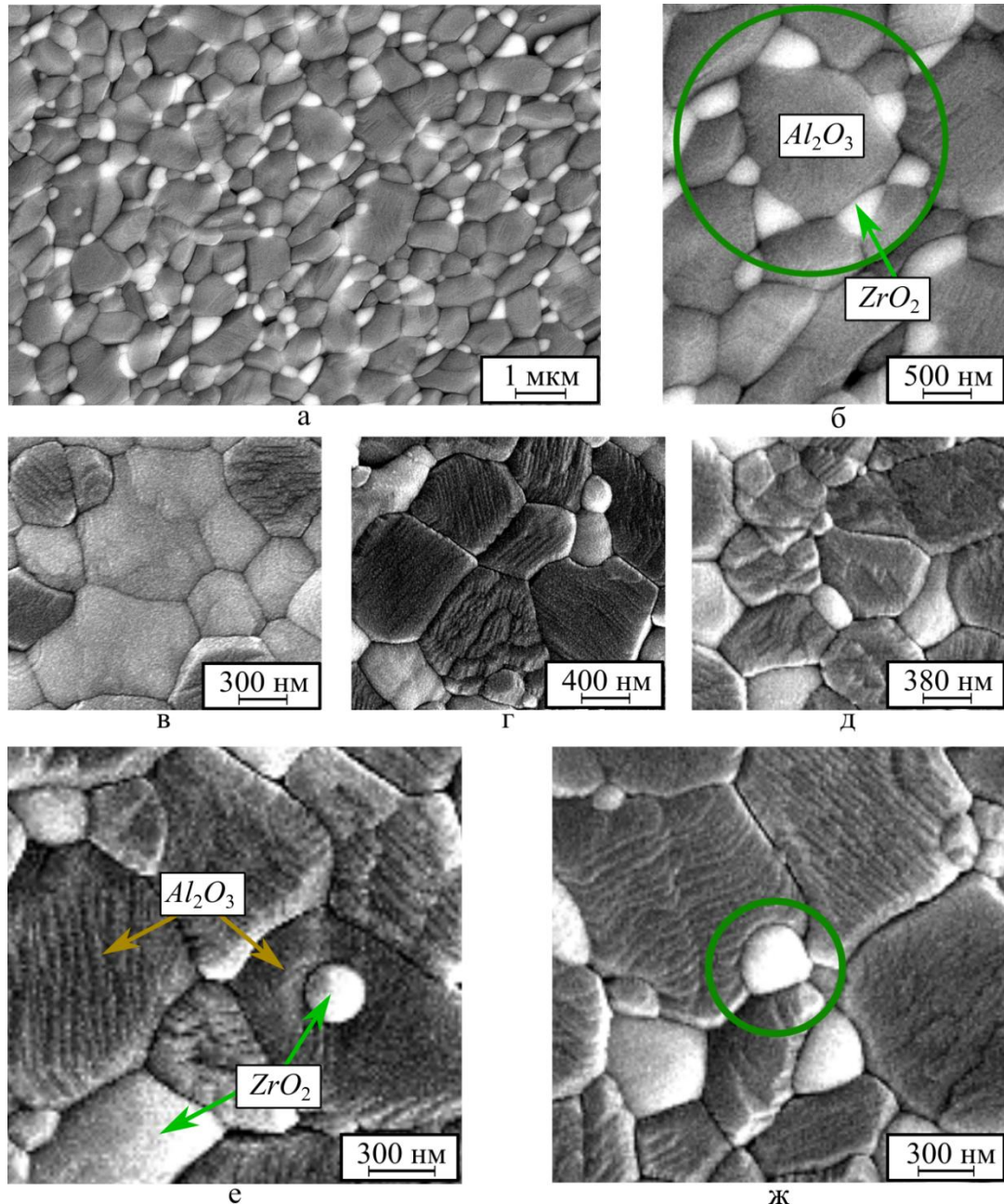


Рисунок 4.3 – Особенности микроструктуры спеченных образцов алюмоциркониевой керамики, содержащей  $n\text{-ZrO}_2$ : а – микроструктура образцов, содержащих 10 об. %  $n\text{-ZrO}_2$ ; б – распределение зерен  $ZrO_2$  по границам зерен  $Al_2O_3$ ; в, г – скопления зерен одного химического состава, характерное для материалов, содержащих 15 и 20 об. %  $n\text{-ZrO}_2$ ; д – зерно  $ZrO_2$ , расположенное в стыке 4-х зерен  $Al_2O_3$ ; е, ж – «захват»  $ZrO_2$  зерном оксида алюминия

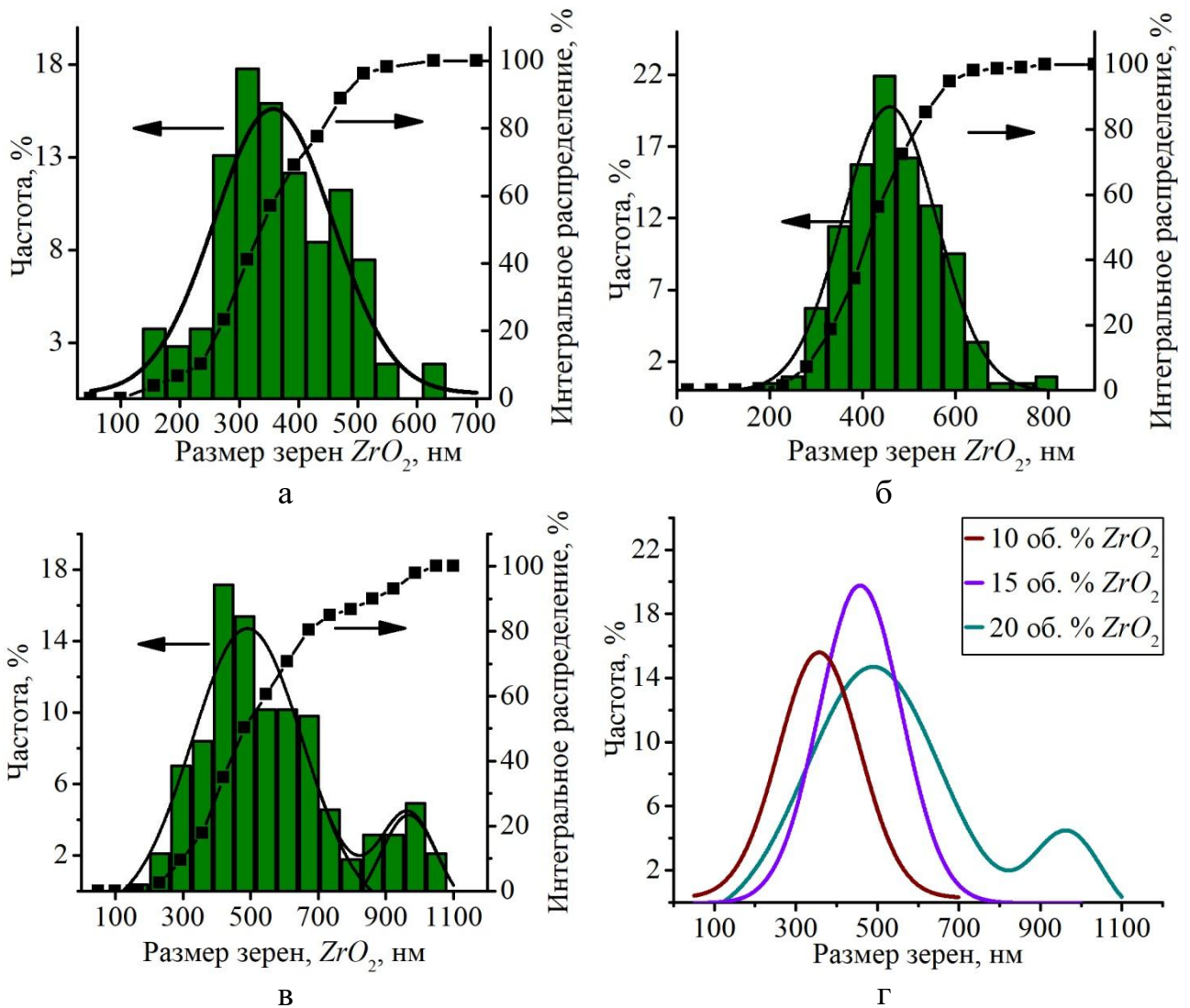


Рисунок 4.4 – Распределение размеров зерен диоксида циркония в алюмоциркониевых керамических материалах: а – 85 об. %  $Al_2O_3$  – 10 об. % н- $ZrO_2$ , б – 85 об. %  $Al_2O_3$  – 15 об. % н- $ZrO_2$ , в – 80 об. %  $Al_2O_3$  – 20 об. % н- $ZrO_2$ , г – сравнение дифференциальных кривых распределения

Таблица 4.1 – Характерные параметры структуры диоксида циркония в алюмоциркониевой керамике, рассчитанные из численного распределения зерен по размерам

Содержание $ZrO_2$ , об. %	$D_{cp}^*$ , нм	$K_v^*$ , %	$\Pi^*$	$D_{10}^*$ , нм	$D_{50}$ , нм	$D_{90}$ , нм
10	$370 \pm 20$	27,4	0,83	240	330	470
15	$470 \pm 15$	21,5	0,87	310	430	560
20	$560 \pm 25$	35,7	0,73	300	480	860

\* $D_{cp}$  – средний размер зерен,  $K_v$  – коэффициент вариации (отношение стандартного отклонения к среднему размеру зерен),  $\Pi$  – степень полидисперсности (отношение среднечисленного к среднеобъемному размеру зерен),  $D_{10}$  240 нм – диаметр 10 % частиц не превышает 240 нм

Таблица 4.2 – Характерные параметры структуры оксида алюминия в алюмоциркониевой керамике, рассчитанные из численного распределения зерен по размерам

Содержание $ZrO_2$ , об. %	$D_{cp}$ , нм	$K_B$ , %	П	$D_{10}$ , нм	$D_{50}$ , нм	$D_{90}$ , нм
10	930±40	23,6	0,86	650	820	1150
15	840±30	19,6	0,91	700	840	1000
20	870±40	26,5	0,84	540	850	1200

Экспериментально установлено, что средний размер  $Al_2O_3$ -зерен снижается при увеличении содержания н- $ZrO_2$  с 10 до 15 об. % и в меньшей степени изменяется при дальнейшем увеличении н- $ZrO_2$  до 20 об. %. Установлено, что значения  $D_{50}$  зерен оксида алюминия от содержания н- $ZrO_2$  практически не зависят. Следует также отметить, что в материале, содержащем 20 об. % н- $ZrO_2$ , размеры  $Al_2O_3$ -зерен характеризуются бóльшим разбросом значений, о чем свидетельствует незначительное повышение коэффициента вариации.

Зафиксированный в работе характер изменения размеров зерен диоксида циркония при увеличении его содержания в композиционных материалах обусловлен двумя факторами. Один из них, объясняющий рост значений  $D_{cp}$  и  $D_{90}$ , связан с микронеоднородностью распределения зерен оксида алюминия и диоксида циркония при увеличении содержания последнего. Так как основным механизмом, обеспечивающим сохранение мелкозернистой структуры алюмоциркониевых керамических материалов при свободном спекании, является отсутствие заметной взаимной растворимости оксида алюминия и диоксида циркония, то равномерно распределенные между собой зерна оксида алюминия и диоксида циркония способствуют взаимному сдерживанию роста. При этом в областях с локальными скоплениями зерен одного химического состава процессы собирательной рекристаллизации, приводящие к укрупнению зеренной структуры, ограничены только температурно-временными режимами спекания.

Другой фактор, объясняющий незначительные изменения  $D_{10}$  и, как следствие, широкое распределение размеров зерен диоксида циркония при увеличении содержания последнего в композите, связан с локализацией части  $ZrO_2$ -

включений внутри (рисунок 4.3 е) и на стыках (рисунок 4.3 д) зерен  $Al_2O_3$ . Формирование структуры, в которой включения одной составляющей расположены в зернах другой, можно объяснить следующим. Изначальное благоприятное расположение единичных зерен или скоплений нескольких высокодисперсных включений  $n-ZrO_2$  на границе между более крупными  $Al_2O_3$ -зернами не является существенным препятствием для развития процессов миграции границ зерен оксида алюминия (схематически показано на рисунке 4.5 а, б). Например, на рисунке 4.3 ж (выделено овалом) показано начало процесса «захвата»  $ZrO_2$ -включения зерном оксида алюминия. Граница крупного зерна оксида алюминия мигрирует в сторону меньшего зерна (рост одних зерен за счет других), огибая включение диоксида циркония. Дальнейший рост зерна оксида алюминия за счет соседних зерен может привести к полному «захвату» зерна диоксида циркония (рисунки 4.3 е (микрофотография структуры) и 4.5 б (схематическое изображение структуры)). При этом зерна диоксида циркония, расположенные внутри зерен оксида алюминия, не препятствуют росту зерен последнего.

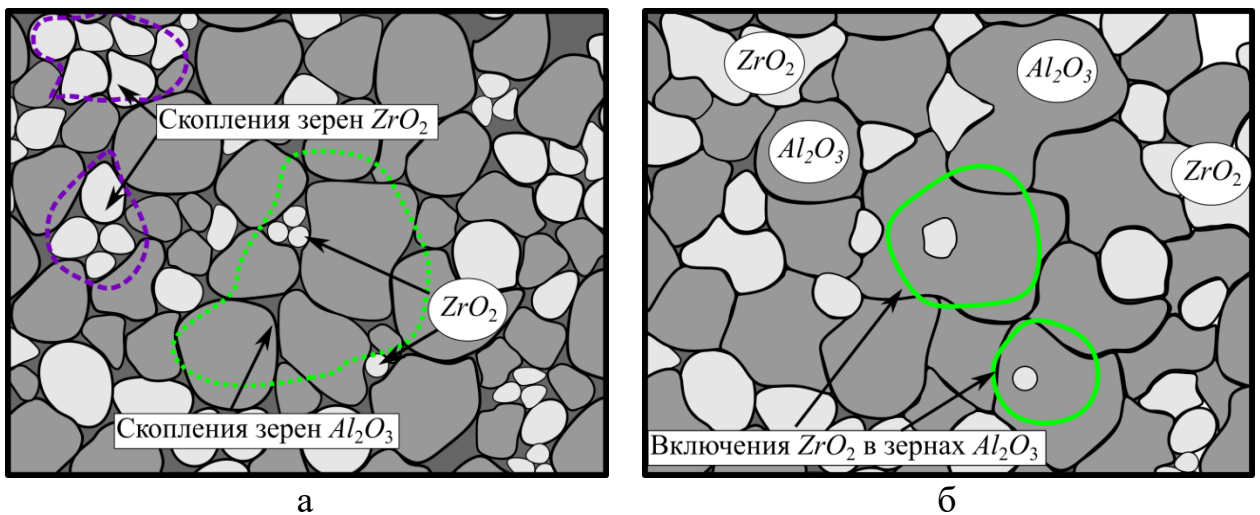


Рисунок 4.5 – Схематическое изображение стадий процесса захвата зерен диоксида циркония зернами оксида алюминия при спекании материала

Сравнение результатов количественного расчета зеренной структуры материалов, содержащих 15 об. % легированного диоксида циркония, свидетельствует о последовательном увеличении  $D_{90}$ ,  $D_{50}$  и  $D_{10}$  размеров зерен обеих составляющих в ряду: « $n-ZrO_2 - 3Y-ZrO_2 - 2Ce-ZrO_2$ » (рисунок 4.6). Все материалы характе-

ризируются широким распределением зерен по размерам. Следует подчеркнуть, что размеры зерен в материалах, полученных с использованием порошков  $3Y-ZrO_2$  и  $2Ce-ZrO_2$ , в большей степени определяются дисперсностью исходных порошков, а не содержанием стабилизирующей добавки.

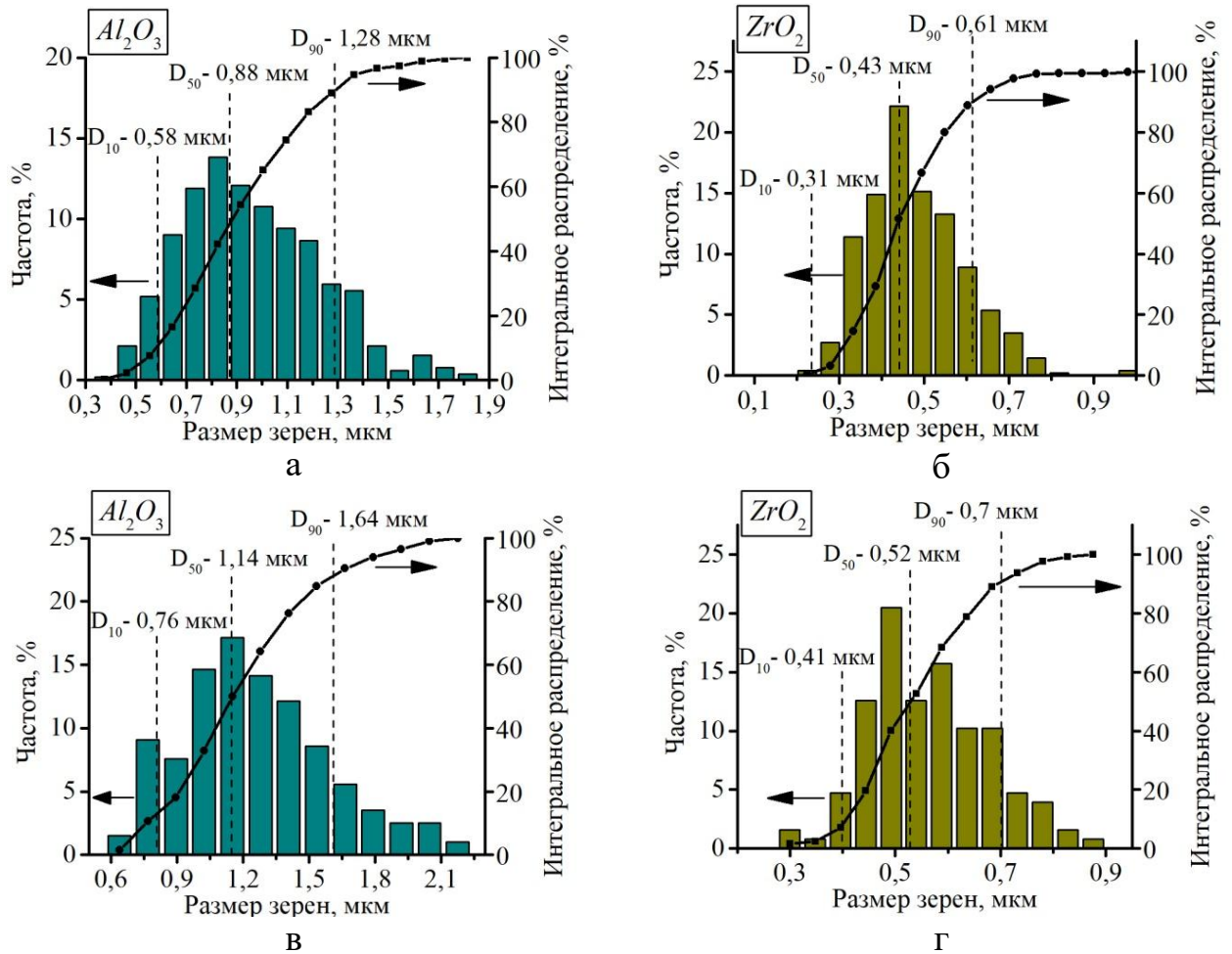


Рисунок 4.6 – Распределение зерен по размерам в керамике состава 85 об. %  $Al_2O_3$  – 15 об. %  $3Y-ZrO_2$  (а, б) и 85 об. %  $Al_2O_3$  – 15 об. %  $2Ce-ZrO_2$  (в, г)

Анализ экспериментальных результатов, полученных в данном разделе диссертационной работы, а также литературных данных позволяет сделать несколько выводов. С одной стороны, повышение содержания нелегированного высокодисперсного диоксида циркония в исследуемых алюмоциркониевых керамических материалах способствует снижению размеров зерен оксида алюминия, что должно положительно отразиться на прочности композиционной керамики. С другой стороны, в исследуемых материалах зафиксировано увеличение размеров зерен

$ZrO_2$ -составляющей и уширение распределения ее зерен по размерам. Это может негативно отразиться на сохранении тетрагональной фазы  $ZrO_2$  из-за снижения влияния жесткой алюмооксидной матрицы на ее стабильность.

В представленной к защите работе предполагается, что в материале, легированном 2 мол. % диоксида церия, несмотря на более крупнозернистую структуру, возможно сохранение высокой доли тетрагональной фазы за счет совместного влияния алюмооксидной матрицы и легирования. Выявлению роли различных факторов, обуславливающих формирование фазового состава  $ZrO_2$ -составляющей, распределенной в алюмооксидной матрице, посвящен следующий раздел диссертационной работы.

#### **4.1.2 Роль алюмооксидной матрицы и легирования в формировании фазового состава $ZrO_2$ -составляющей алюмоциркониевой керамики**

Анализ влияния алюмооксидной матрицы на фазовый состав  $ZrO_2$ -составляющей в образцах спеченных керамических материалов проводили на основании данных, полученных методами дифракции рентгеновского и синхротронного рентгеновского излучений. На рисунке 4.7 представлены дифрактограммы образцов алюмоциркониевых керамических материалов, полученных с использованием различных порошков диоксида циркония. Анализ дифрактограмм материалов с различной объемной долей нелегированного  $ZrO_2$  (выделены зеленым цветом) подтверждает благоприятное влияние алюмооксидной матрицы на возможность сохранения неравновесной  $t$ -фазы. Так, в образцах алюмоциркониевой керамики, содержащей 10 об. % нелегированного  $ZrO_2$ , последний представлен преимущественно тетрагональной модификацией. Вместе с тем увеличение содержания нелегированного  $ZrO_2$  в спеченных композитах приводит к снижению интенсивности рефлексов фазы  $t-ZrO_2$  и повышению интенсивности рефлексов фазы  $m-ZrO_2$ . Объясняется это, как было показано в разделе 4.1.1, формированием локальных скоплений частиц диоксида циркония с размерами выше критического и ослаблением воздействия жесткой алюмооксидной матрицы.



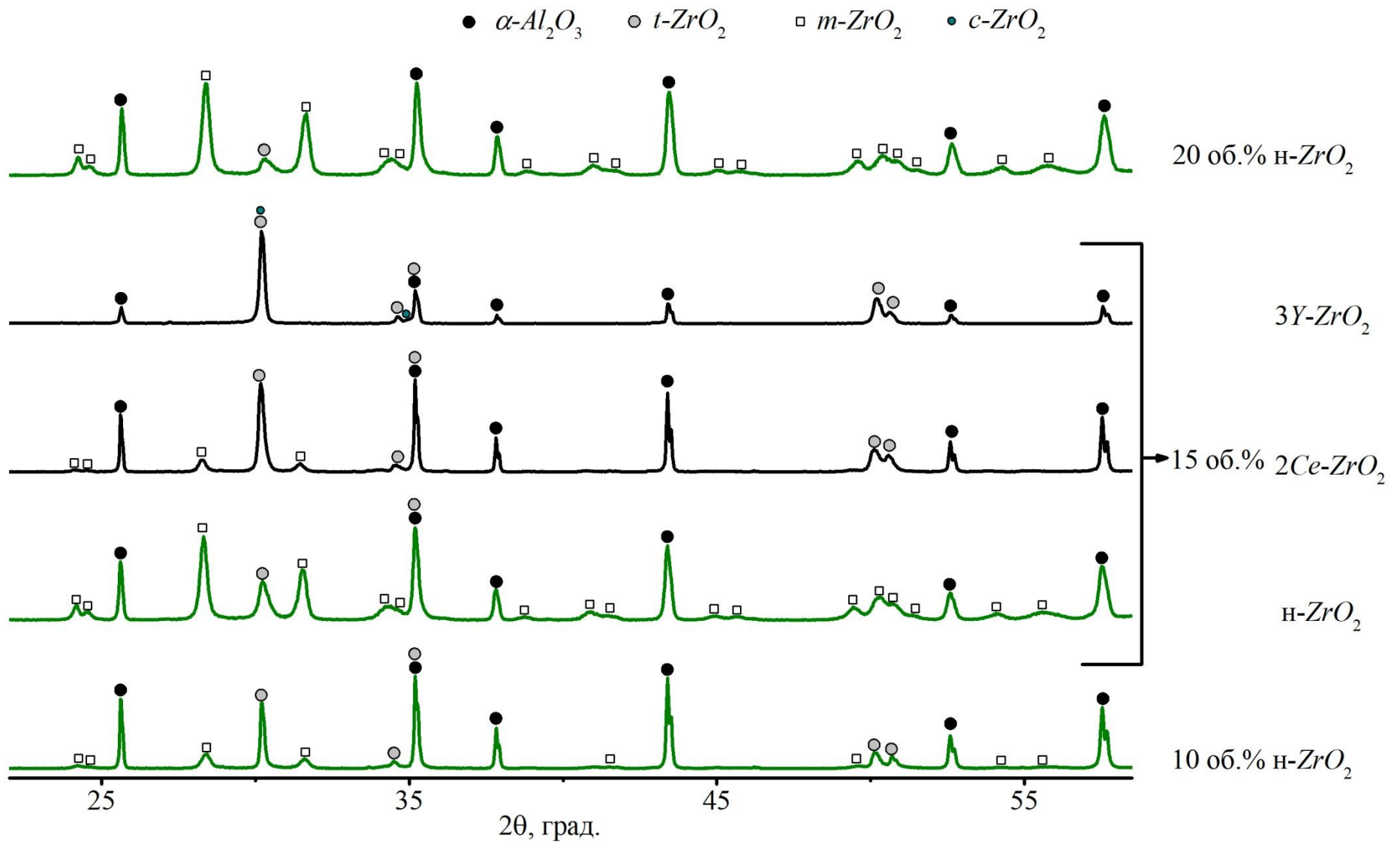


Рисунок 4.7 – Дифрактограммы исследуемых керамических материалов

Контроль соотношения фаз  $t$ - и  $m$ - $ZrO_2$ , а также степени «метастабильности»  $t$ - $ZrO_2$  в спеченной алюмоциркониевой керамике рационально проводить с учетом легирования  $ZrO_2$ -составляющей. На рисунке 4.7 представлены дифракционные картины спеченных алюмоциркониевых керамик, содержащих по 15 об. %  $n$ - $ZrO_2$ ,  $3Y$ - $ZrO_2$ ,  $2Ce$ - $ZrO_2$  (выделено скобкой). Анализ картин дифракции от образцов, содержащих  $2Ce$ - $ZrO_2$ , свидетельствует о том, что легирование диоксида циркония диоксидом церия приводит к значительному снижению интенсивности рефлексов фазы  $m$ - $ZrO_2$  по сравнению с образцами, полученными с использованием порошка нелегированного высокодисперсного диоксида циркония. Также установлено, что фазовый состав  $ZrO_2$ -составляющей в образцах, полученных с использованием порошка диоксида циркония, легированного 3 мол. % оксида иттрия, преимущественно представлен смесью фаз  $t$ - и  $c$ - $ZrO_2$  с незначительной объемной долей фазы  $m$ - $ZrO_2$ .

При детальном анализе дифрактограмм материалов, легированных диоксидом церия, было зафиксировано присутствие слабых по интенсивности рефлексов, предположительно соответствующих химическому соединению  $CeAl_{11}O_{18}$  (гексаалюминат церия). Дополнительный анализ фазового состава проводили методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения. Высокая яркость этого излучения позволяет фиксировать присутствие фаз с малой объемной долей в материале.

Результаты анализа дифракционных картин, полученных с использованием синхротронного рентгеновского излучения в просвечивающем режиме, подтверждают формирование в структуре исследуемой керамики гексаалюмината церия (рисунок 4.8). Количественное содержание этого соединения в керамике, легированной 2 мол. % диоксида церия, определенное с использованием полнопрофильного анализа дифрактограмм методом Ритвельда, составляет  $\sim 0,7$  об. % ( $R_{exp} = 11,37$  %,  $R_{wp} = 14,68$  %). Следует также подчеркнуть, что при анализе микроструктуры материалов, представленном в предыдущем разделе диссертационной работы, из-за малой объемной доли гексаалюмината церия, его присутствие зафиксировано не было.

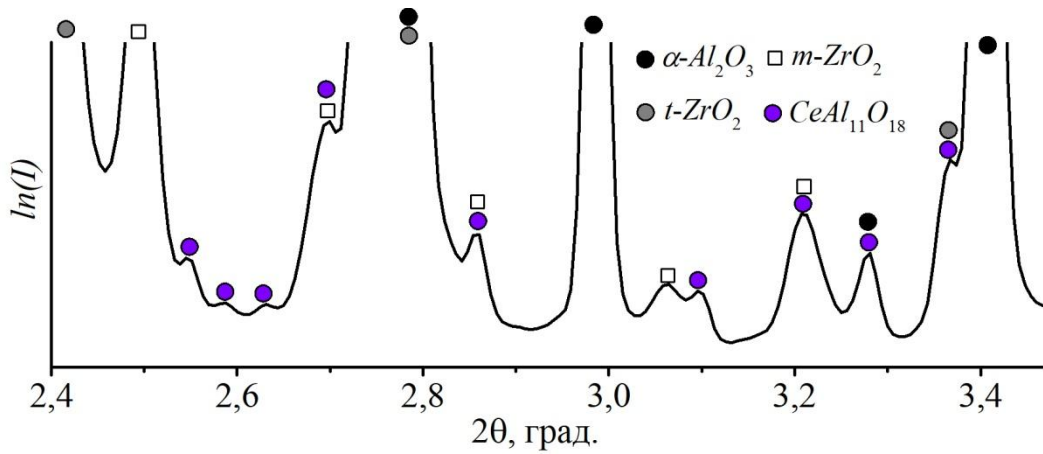


Рисунок 4.8 – Участок дифрактограммы образца, содержащего 2 мол. %  $\text{CeO}_2$  (дифрактограмма представлена в полулогарифмических координатах)

С целью дополнительного подтверждения присутствия указанного химического соединения в алюмоциркониевой керамике, легированной диоксидом церия, был подготовлен материал с добавкой 8 мол. % диоксида церия. Следует отметить, что диспергирования порошковой смеси в бисерной мельнице при получении этого материала не происходило. По этой причине была сформирована структура с неоднородным распределением составляющих (рисунок 4.9 а). В спеченной керамике зафиксировано присутствие кристаллов пластинчатой морфологии (рисунок 4.9 в). Максимальная длина кристаллов составляет 2 мкм, толщина – 0,15 мкм. Пластинчатые кристаллы преимущественно локализованы в скоплениях  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -зерен и отличаются от него морфологией и фазовым контрастом. Согласно результатам качественного микрорентгеноспектрального анализа, приведенного на рисунке 4.10, сигнал, свидетельствующий о наличии церия, соответствует зонам локализации циркония, а также областям, содержащим алюминий. Это обстоятельство свидетельствует о возможности развития реакции между оксидом алюминия и церийсодержащей фазой.

Согласно данным, приведенным в работе [287], гексаалюминат церия образуется при реакции между соединениями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Оксид  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  является продуктом восстановления ионов  $\text{Ce}^{4+}$  до  $\text{Ce}^{3+}$ , которому способствует низкое парциальное давление кислорода в атмосфере, используемой при спекании материала. Результаты работы [288] подтверждают, что частичное восстановление

$CeO_2$  до  $Ce_2O_3$  может происходить при спекании керамики в воздушной атмосфере. Исходя из геометрических особенностей кристаллов гексаалюминатов [289], можно предположить, что в зависимости от ориентации кристаллов относительно плоскости микрошлифа возможно наблюдение либо пластин с высоким соотношением сторон, либо кристаллов изометрического облика. Таким образом, на основании результатов, полученных методами растровой электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа, рентгенофазового анализа, а также на основании литературных данных можно утверждать, что кристаллы пластинчатой морфологии, зафиксированные в структуре исследуемой керамики, являются гексаалюминатом церия.

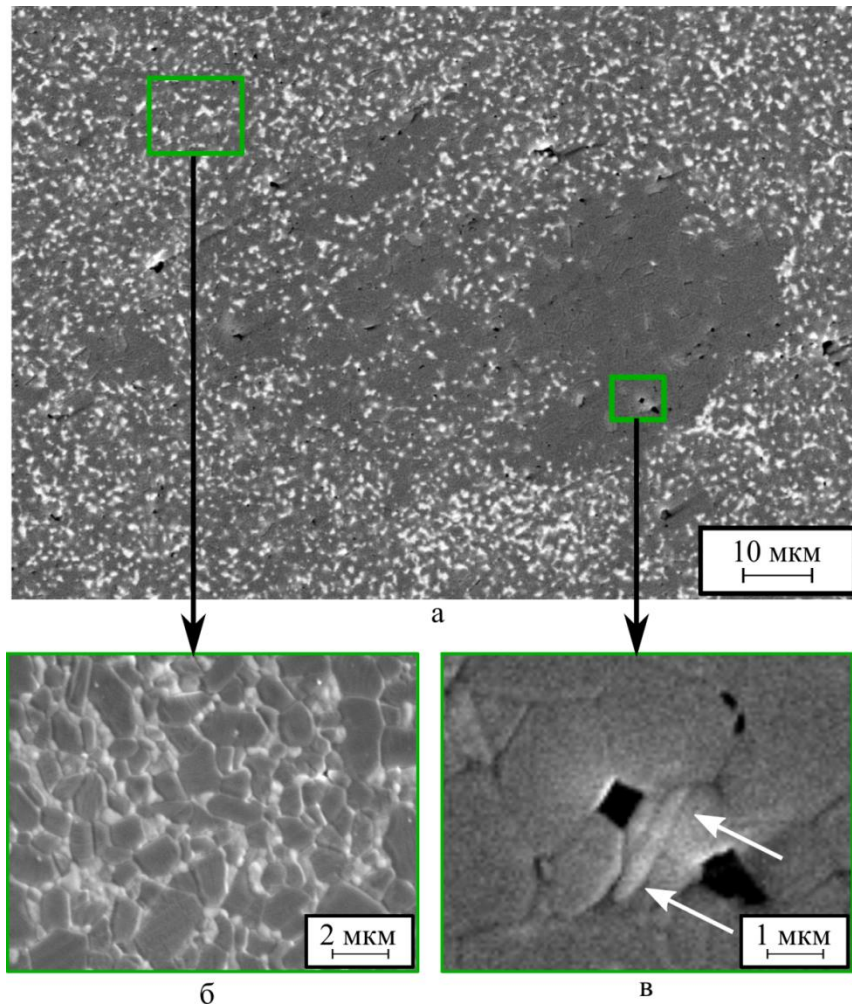


Рисунок 4.9 – Микроструктура спеченной алюмоциркониевой керамики, легированной 8 мол. % диоксида церия. а – скопление зерен  $Al_2O_3$ ; б – участок с однородным распределением оксида алюминия и диоксида циркония; в – кристаллы пластинчатой морфологии

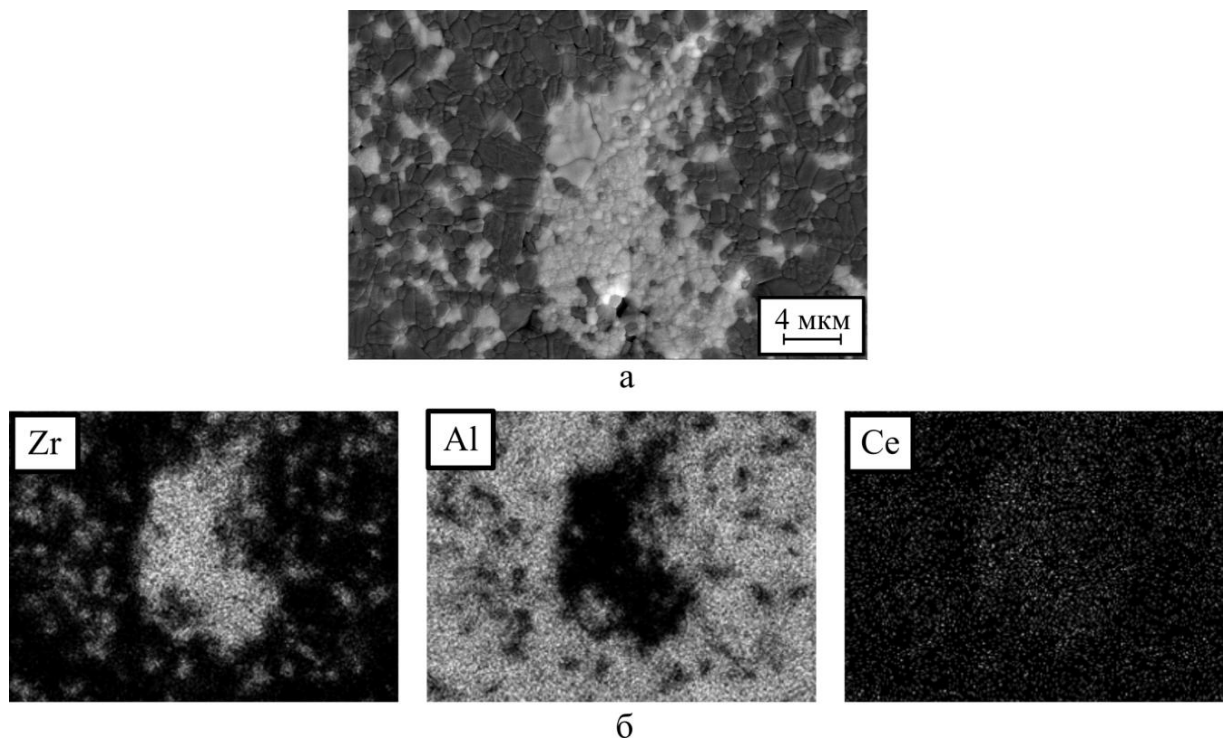


Рисунок 4.10 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа материала, легированного 8 мол. % диоксида церия: а – скопление зерен диоксида циркония; б – распределение химических элементов

Снижение доли стабилизатора в  $ZrO_2$ -составляющей, затраченного на образование гексаалюмината церия, предположительно компенсируется влиянием алюмооксидной матрицы. Следует подчеркнуть, что частичное восстановление ионов  $Ce^{4+}$  до  $Ce^3$  может способствовать проявлению эффекта изменения механизма стабилизации тетрагонального диоксида циркония, представленного в разделе 1.3 литературного обзора. Количественное соотношение ионов церия с различной валентностью в спеченной керамике, легированной диоксидом церия, в работе не оценивалось.

В диссертационной работе проводился анализ соотношения фаз  $t$ - и  $m$ - $ZrO_2$  в исследуемых материалах. Гистограммы, иллюстрирующие изменение объемных долей фаз  $ZrO_2$ -составляющей, приведены на рисунках 4.11 и 4.12. Количественный анализ дифрактограмм свидетельствует о том, что увеличение содержания нелегированного  $ZrO_2$  в композиционных материалах от 10 до 15 об. % сопровождается значительным уменьшением объемной доли фазы  $t$ - $ZrO_2$ . Результатом дальнейшего увеличения содержания  $ZrO_2$  до 20 об. % является формирование

композиционного материала, в котором фаза  $ZrO_2$  представлена преимущественно моноклинной модификацией.

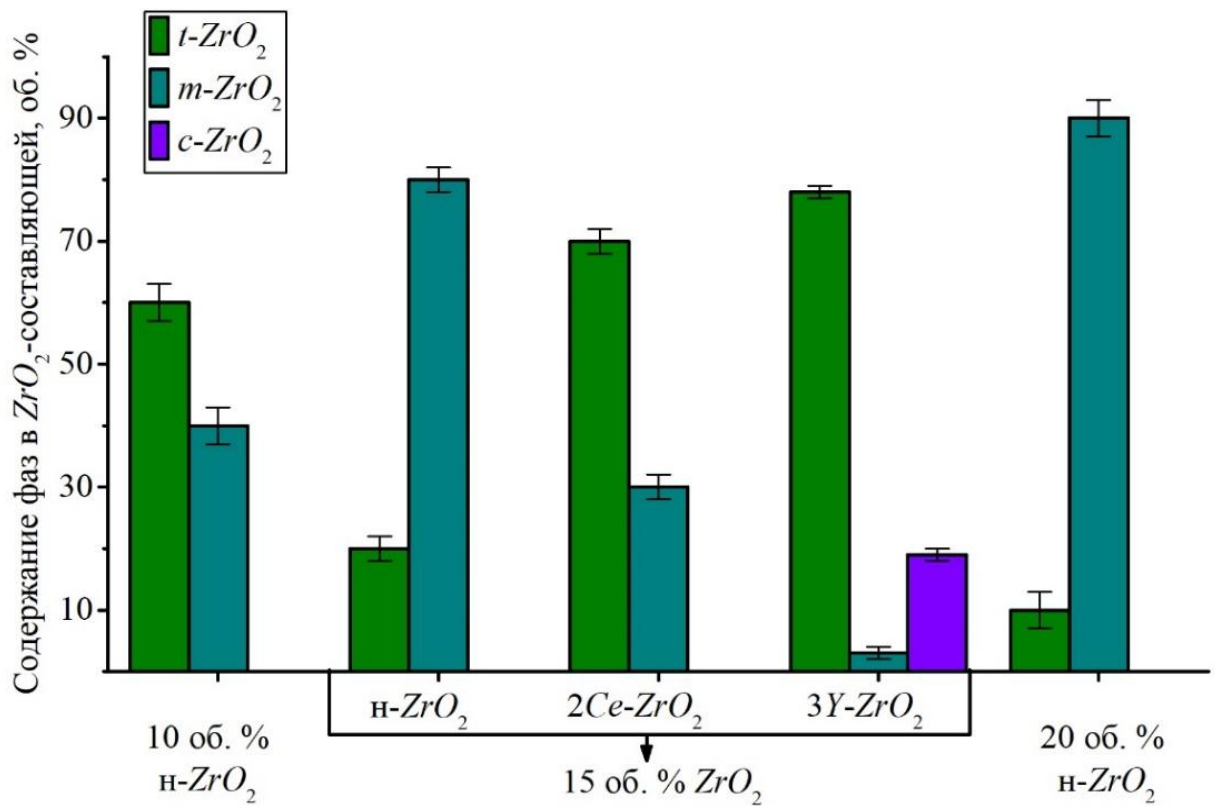


Рисунок 4.11 – Объемная доля фаз  $ZrO_2$ -составляющей (содержание фаз диоксида циркония нормализовано на общее содержание диоксида циркония в алюмоциркониевой керамике)

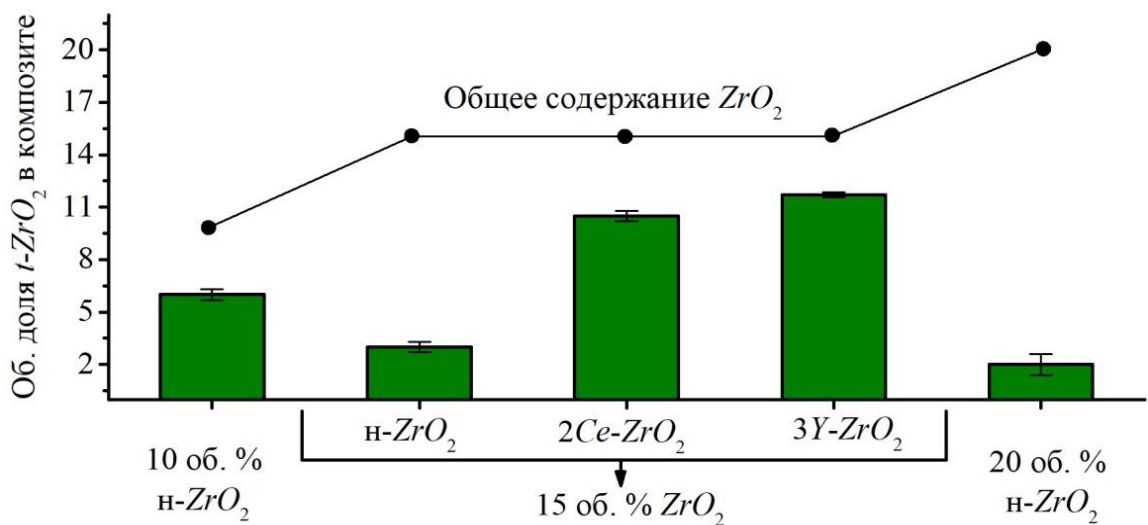


Рисунок 4.12 – Содержание тетрагонального диоксида циркония в алюмоциркониевых керамических материалах

Данные о снижении содержания фазы  $t\text{-ZrO}_2$ , стабилизированной при комнатной температуре только за счет алюмооксидной матрицы, при увеличении общего содержания  $ZrO_2$ -составляющей в алюмоциркониевой керамике согласуется с результатами других авторов [286]. В керамических материалах, анализируемых в данной диссертационной работе, количественное содержание фазы  $t\text{-ZrO}_2$ , сохранившейся в алюмооксидной матрице, ниже по сравнению с работами [243, 286] (использована технология свободного спекания образцов, полученных шликерным литьем), [241] (свободное спекание образцов, полученных прессованием) и [4] (горячее прессование образцов). Расхождение экспериментальных результатов, полученных в представленной работе, с литературными данными связано, вероятно, с размерами зерен  $ZrO_2$ -составляющей и характером ее распределения в алюмооксидной матрице.

Полученные результаты позволяют предположить, что высокая доля низкопрочной моноклинной фазы диоксида циркония в образцах, содержащих 15 и 20 об. % нелегированного диоксида циркония, может отрицательно отразиться как на прочности, так и на трещиностойкости исследуемых материалов. При этом керамика, содержащая 10 об. % диоксида циркония, характеризуется высоким содержанием метастабильной фазы  $t\text{-ZrO}_2$ , оказывающей благоприятное влияние на трещиностойкость материала.

Анализ объемной доли полиморфных модификаций  $ZrO_2$ -составляющей в материалах, содержащих 15 об. % диоксида циркония, позволил оценить суммарный вклад алюмооксидной матрицы и эффекта легирования в формирование фазы  $t\text{-ZrO}_2$ . Легирование  $ZrO_2$ -составляющей в сочетании с эффектом подавления  $t \rightarrow m$ -превращения за счет жесткой матрицы способствует более эффективному снижению содержания фазы  $m\text{-ZrO}_2$ . Как упоминалось выше, в составе спеченной керамики, полученной с использованием порошка  $3Y\text{-ZrO}_2$ , кроме фазы  $t\text{-ZrO}_2$  зафиксировано присутствие диоксида циркония кубической модификации и слабых рефлексов, соответствующих моноклинному  $ZrO_2$ . Наложение рефлексов от семейств плоскостей  $(111)_t$  и  $(111)_c$  не позволяет применить методику, основанную на соотношении интенсивностей рефлексов  $(111)_t$ ,  $(\bar{1}11)_m$  и  $(111)_m$  для одновре-

менного определения доли фаз  $t$ -,  $c$ - и  $m$ - $ZrO_2$ . Соответственно дополнительное определение соотношения  $t$ - и  $c$ -фаз в анализируемом материале проводилось методом Ритвельда с нормализацией на общее содержание диоксида циркония. Установлено, что содержание  $t$ - $ZrO_2$  в керамике составляет  $\sim 78$  об. %, а  $c$ - $ZrO_2$   $\sim 19$  об. %. Легирование диоксида циркония, распределенного в алюмооксидной матрице, двумя мольными процентами  $CeO_2$ , способствует снижению доли фазы  $m$ - $ZrO_2$  с 80 до 30 об. % от общего количества  $ZrO_2$ .

Согласно данным работы [290] температура  $t \rightarrow m$  превращения снижается при удалении от поверхности вглубь материала. Можно предположить, что влияние жесткой алюмооксидной матрицы на стабилизацию тетрагонального диоксида циркония в объеме керамики выше, чем вблизи поверхности. Следует подчеркнуть, что методом рентгеновской дифракции в режиме съемки на отражение фиксируется фазовый состав приповерхностных слоев материалов. При этом метод дифракции синхротронного рентгеновского излучения в просвечивающем режиме позволяет определить усредненный фазовый состав по объему образцов.

Учитывая отмеченные обстоятельства, в диссертационной работе был проведен дополнительный анализ фазового состава образцов методом дифракции синхротронного излучения в просвечивающем режиме. На рисунке 4.13 показана типичная  $1D$ -дифрактограмма, полученная путем азимутального интегрирования дифракционных колец. Установлено, что объемная доля  $t$ - $ZrO_2$ , рассчитанная по дифракционным картинам, полученным с использованием синхротронного рентгеновского излучения, выше, чем рассчитанная по рентгенограммам, полученным на дифрактометре. Так, объемная доля фазы  $m$ - $ZrO_2$  в керамике, содержащей 10 об. %  $ZrO_2$ , рассчитанная по дифрактограмме, полученной при анализе поверхности в условиях съемки на отражение, составляет 40 об. % от общего содержания  $ZrO_2$ . При этом объемная доля фазы  $m$ - $ZrO_2$ , определенная по картинам дифракции, полученным методом синхротронного рентгеновского излучения в просвечивающем режиме, составляет 17 об. % от общего содержания  $ZrO_2$ . Аналогично в керамике, содержащей 15 об. %  $2Ce$ - $ZrO_2$ , объемная доля фазы  $m$ - $ZrO_2$ , определенная по дифрактограммам, зафиксированным с использованием синхро-



тронного рентгеновского излучения, составляет 19 об. % от общего содержания  $ZrO_2$ .

Полученные результаты дают возможность сделать вывод о градиенте фазового состава между приповерхностным слоем и объемом материала. Следует подчеркнуть, что фазовый состав образцов определяли методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения в трех различных зонах, удаленных друг от друга. Экспериментально установлено, что фазовый состав анализируемых материалов одинаков, что дополнительно свидетельствует о высокой гомогенности распределения оксида алюминия и диоксида циркония в структуре спеченной керамики.

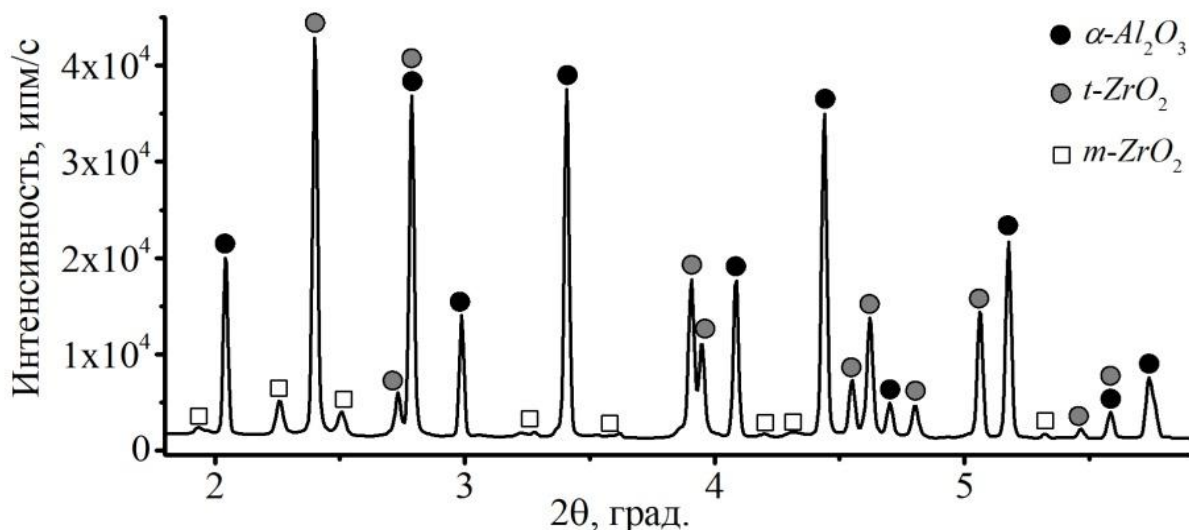


Рисунок 4.13 – Дифрактограмма алюмоциркониевой керамики, содержащей 10 об. %  $n-ZrO_2$ , полученная методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения в просвечивающем режиме

Согласно анализу литературных данных (раздел 1.3) при заданном содержании легирующих добавок в  $ZrO_2$  основным фактором, определяющим способность диоксида циркония к спонтанному фазовому превращению при охлаждении керамики от температуры спекания, является размер зерен. В общем случае, если размер зерен диоксида циркония ниже критического, тетрагональная фаза может быть сохранена при охлаждении материала от температуры спекания. Следует подчеркнуть также, что существует нижний предел критического размера зерен  $t-$

$ZrO_2$ . При размерах зерен диоксида циркония ниже этого значения фаза  $t-ZrO_2$  под действием механических напряжений трансформироваться в фазу  $m-ZrO_2$  не будет. Таким образом, результаты определения фазового состава, зафиксированные в диссертационной работе, можно объяснить с учетом критического размера зерен диоксида циркония.

В данной работе определение критического размера зерен, выше которого тетрагональный диоксид циркония при охлаждении материала от температуры спекания самопроизвольно превращается в моноклинный, проводилось экспериментально на основании совместного анализа фазового состава материалов и объемного распределения зерен  $ZrO_2$  по размерам (рисунок 4.14). Методика анализа подробно описана в литературных источниках [4, 286]. Интегральные кривые объемного распределения были получены путем пересчета параметров  $ZrO_2$ -зерен, определенных по микрофотографиям поперечных микрошлифов спеченных образцов (ранее были показаны на рисунке 4.4). Пересчет осуществляли в соответствии с методикой, приведенной в работе [291]. Следует подчеркнуть, что при ее использовании отдельный учет влияния микроскоплений зерен диоксида циркония, характерного для материалов с 15 и 20 об. % н- $ZrO_2$  (описано в разделе 4.1.1), и эффекта жесткой алюмооксидной матрицы на величину критического размера зерен диоксида циркония не представляется возможным. Таким образом, полученные в данной работе значения критического размера зерен для образцов, содержащих 15 и 20 об. % н- $ZrO_2$ , определяются суммарным эффектом алюмооксидной матрицы и характера распределения  $ZrO_2$ -составляющей.

Экспериментально установлено, что критический размер  $ZrO_2$ -зерен снижается с ростом общего содержания нелегированного диоксида циркония в композите (10 об. % – 480 нм, 15 об. % – 410 нм и 20 об. % – 350 нм). Увеличение количества  $ZrO_2$  с 10 до 15 об. % приводит к снижению критического размера зерна на ~ 15 %. Аналогичное снижение критического размера зерен наблюдается и при увеличении содержания  $ZrO_2$  от 15 до 20 об. %. Легирование 2 мол. % диоксида церия приводит к повышению критического размера зерен до 650 нм. По данным работы [199] для диоксида циркония, стабилизированного 3 мол. % оксида ит-

трия, спонтанное  $t \rightarrow m$  превращение при охлаждении от температуры спекания наблюдается при размерах зерен  $\sim 5 - 6$  мкм. Учитывая, что объемная доля  $t\text{-ZrO}_2$  отличается в объеме и в приповерхностных слоях образцов спеченной керамики, критический размер зерен  $ZrO_2$  также должен отличаться. Согласно полученным результатам, в системе  $Al_2O_3 - 10$  об. %  $n\text{-ZrO}_2$  критический размер зерна в объеме материала составляет 550 нм, что на 15 % выше критического размера зерен в приповерхностных слоях материала. Легирование диоксида циркония 2 мол. % диоксида церия в системе  $Al_2O_3 - 15$  об. %  $ZrO_2$  приводит к повышению критического размера зерен в объеме материала до 720 нм.

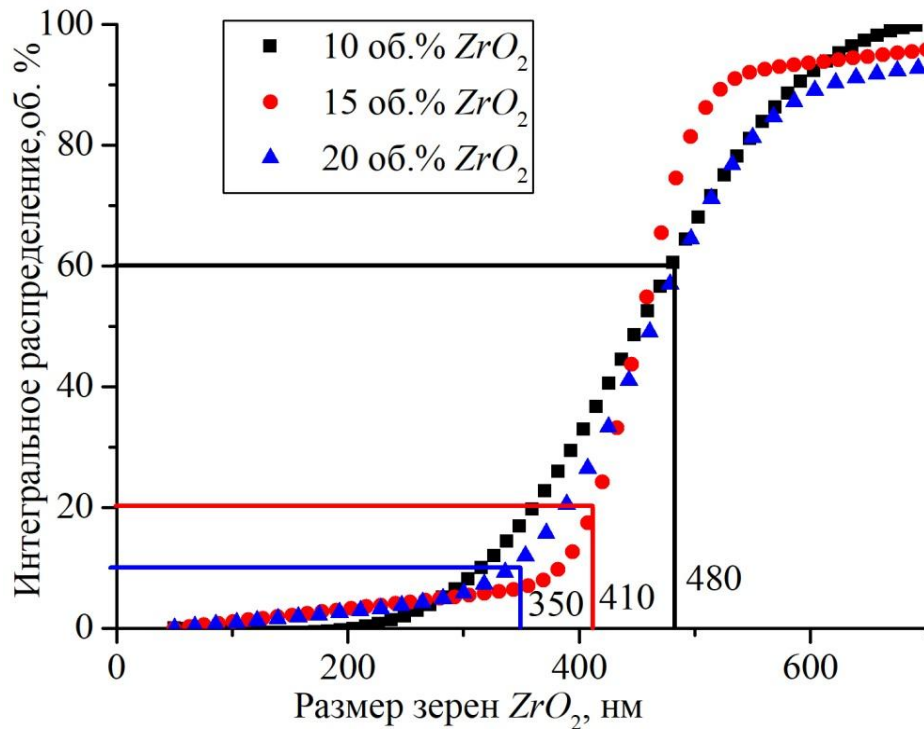


Рисунок 4.14 – Интегральные кривые объемного распределения зерен диоксида циркония по размерам (вертикальные линии показывают значения, соответствующие критическому размеру зерен)

#### 4.1.3 Анализ влияния фазового состава $ZrO_2$ -составляющей на комплекс механических свойств алюмоциркониевой керамики

Анализ результатов прочностных испытаний материалов, содержащих различное количество  $n\text{-ZrO}_2$ , свидетельствует о сложном характере изменения зна-

чений предела прочности при нагружении образцов по схеме трехточечного изгиба. Так, при введении 10 об. %  $n\text{-ZrO}_2$  наблюдается высокий рост предела прочности керамики. Однако результатом увеличения содержания  $n\text{-ZrO}_2$  до 15 и 20 об. % является снижение предела прочности керамики. В присутствии 20 об. %  $n\text{-ZrO}_2$  предел прочности композиционной керамики снижается на 13 % по сравнению с алюмооксидной керамикой. Влияние легирования диоксида циркония на прочность керамики оценивали на образцах, содержащих 15 об. %  $ZrO_2$ . Установлено, что в общем случае легирование  $ZrO_2$ -составляющей способствует повышению предела прочности керамических материалов (рисунок 4.15).

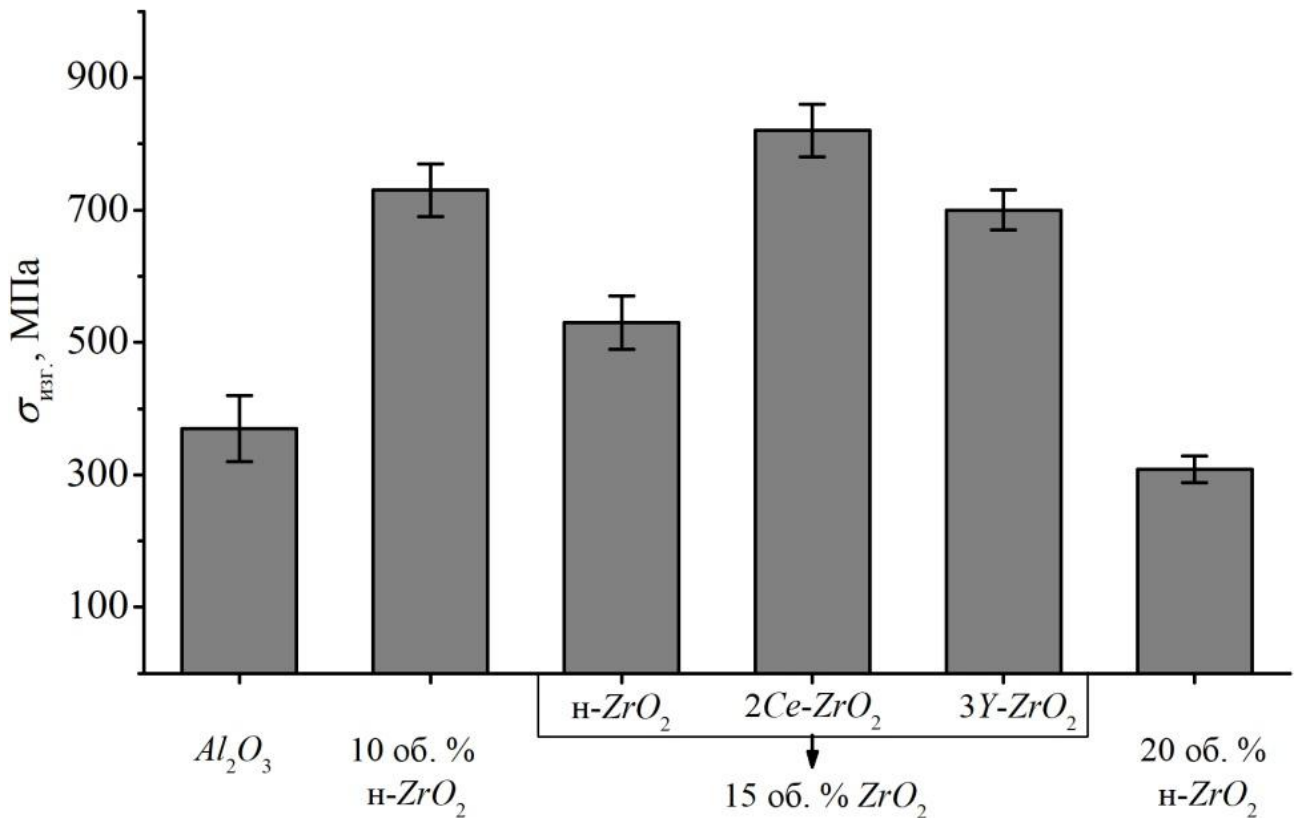


Рисунок 4.15 – Предел прочности композиционных керамических материалов, зафиксированный при нагружении образцов по схеме трехточечного изгиба

Результаты испытаний свидетельствуют о положительном влиянии диоксида циркония на предел прочности керамики на основе оксида алюминия. Экспериментально установлено, что в образцах, содержащих 10 об. %  $n\text{-ZrO}_2$  и 15 об. %  $2Ce\text{-ZrO}_2$ , в сравнении с алюмооксидной керамикой предел прочности

возрастает в  $\sim 1,8$  и  $\sim 2,1$  раза, соответственно. Следует отметить, что повышение предела прочности обусловлено совместным влиянием мелкозернистой структуры, низким содержанием технологических дефектов и низкой долей хрупкого моноклинного диоксида циркония.

Анализ поверхностей разрушения керамических образцов проводили с использованием метода сканирующей электронной микроскопии. На рисунке 4.16 приведены типичные изломы образцов после прочностных испытаний и их схематические изображения.

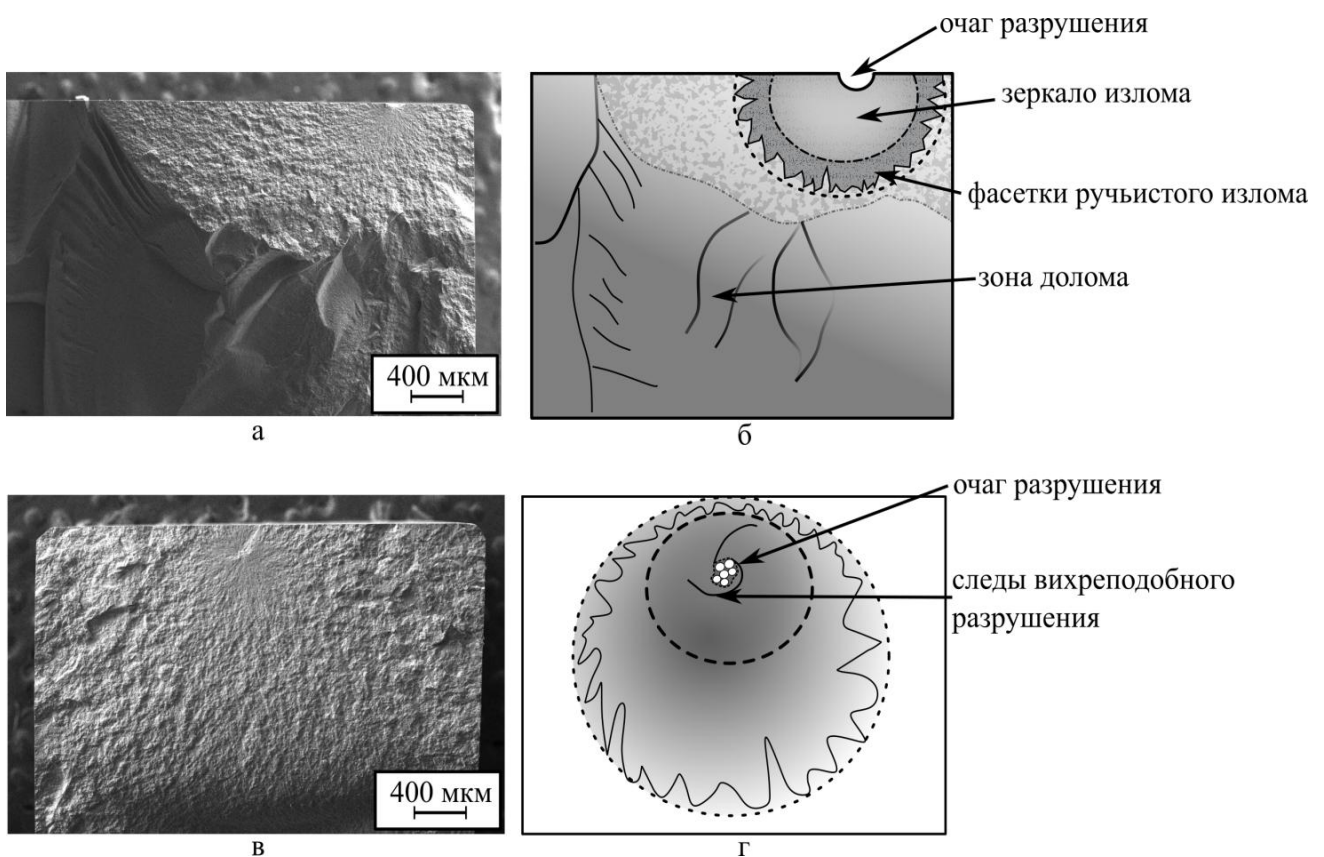


Рисунок 4.16 – Макроструктура поверхности разрушения алюмоциркониевой керамики. а – типичный излом образца от поверхностного макродефекта; б – схема распространения трещины (по рис. а); в – типичный излом образца от скопления неразрушенных гранул пресс-порошка; г – схема распространения трещины (по рис. в)

Как правило, при разрушении высокопрочной керамики очагами зарождения трещины являются приповерхностные макродефекты (рисунок 4.16 а, б) или скопления неразрушенных гранул порошка в приповерхностных слоях образцов,

оставляющие следы вихреподобного разрушения (рисунок 4.16 в, г). Изломы спеченной керамики характеризуются сложным рельефом. В большинстве случаев отчетливо проявляются границы между «зеркалом» излома и зоной долома. Зоны долома представлены крупными фасетками скола, типичными для разрушения хрупких материалов.

Фрактографический анализ образцов, разрушенных в процессе прочностных испытаний, позволил выявить морфологические особенности источников распространения магистральных трещин. На рисунке 4.17 показаны различные технологические дефекты, выявленные при анализе изломов образцов. Зафиксировано присутствие дефектов в виде сферических пор, границ бывших гранул, скоплений фрагментов не до конца разрушенных гранул и протяженных пор, выходящих на поверхность образцов. Часто источниками разрушения являлись крупные поры (технологические дефекты), локализованные в приповерхностных слоях образцов. Вблизи очага разрушения размер зерен материала больше, чем в беспористых областях (рисунок 4.18). На поверхности отдельных крупных зерен отчетливо наблюдается рельеф, возникший в результате скалывания кристалла на начальном этапе разрушения. Анализ поверхности разрушения при высоких увеличениях свидетельствует о преимущественно интеркристаллитном характере хрупкого разрушения материалов.

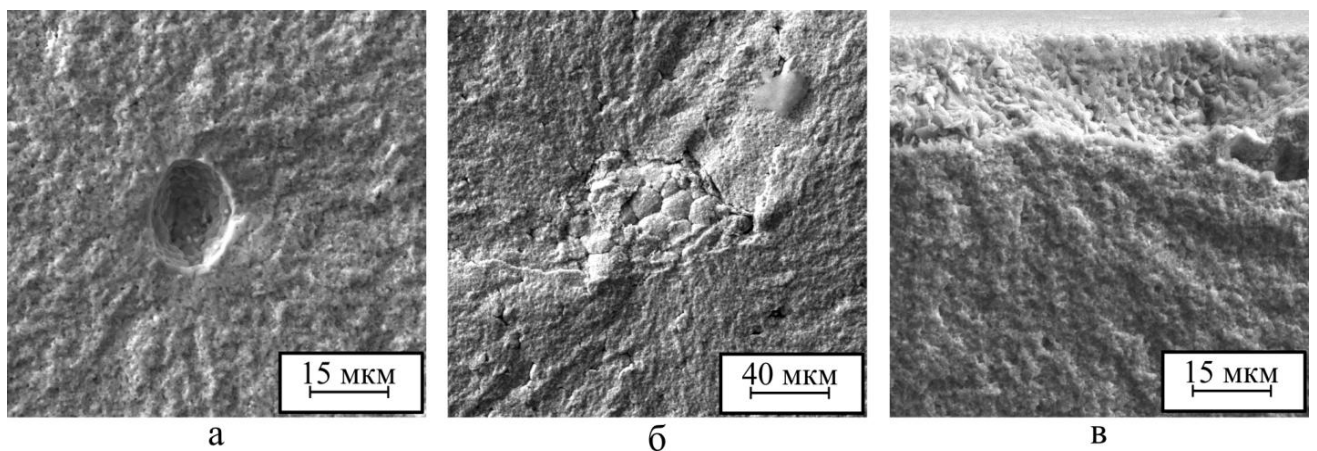


Рисунок 4.17 – Источники разрушения керамических материалов. а – сферическая пора; б – скопления гранул; в – пора, выходящая на поверхность материала

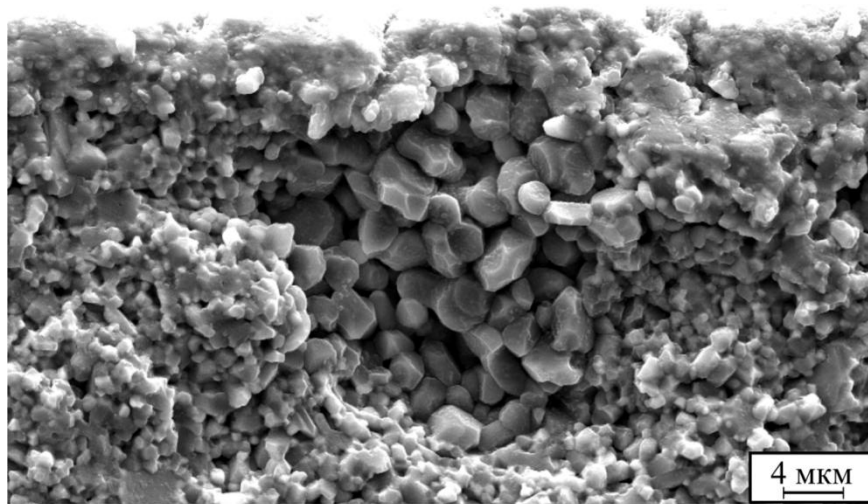


Рисунок 4.18 – Крупнозернистая структура на поверхности поры и типичное разрушение материала по границам кристаллов (интеркристаллитное разрушение) в окрестностях дефекта

Результаты измерений микротвердости представлены на рисунке 4.19. Значения микротвердости исследуемых материалов определяются соотношением долей оксида алюминия и диоксида циркония и в меньшей степени фазовым составом последнего.

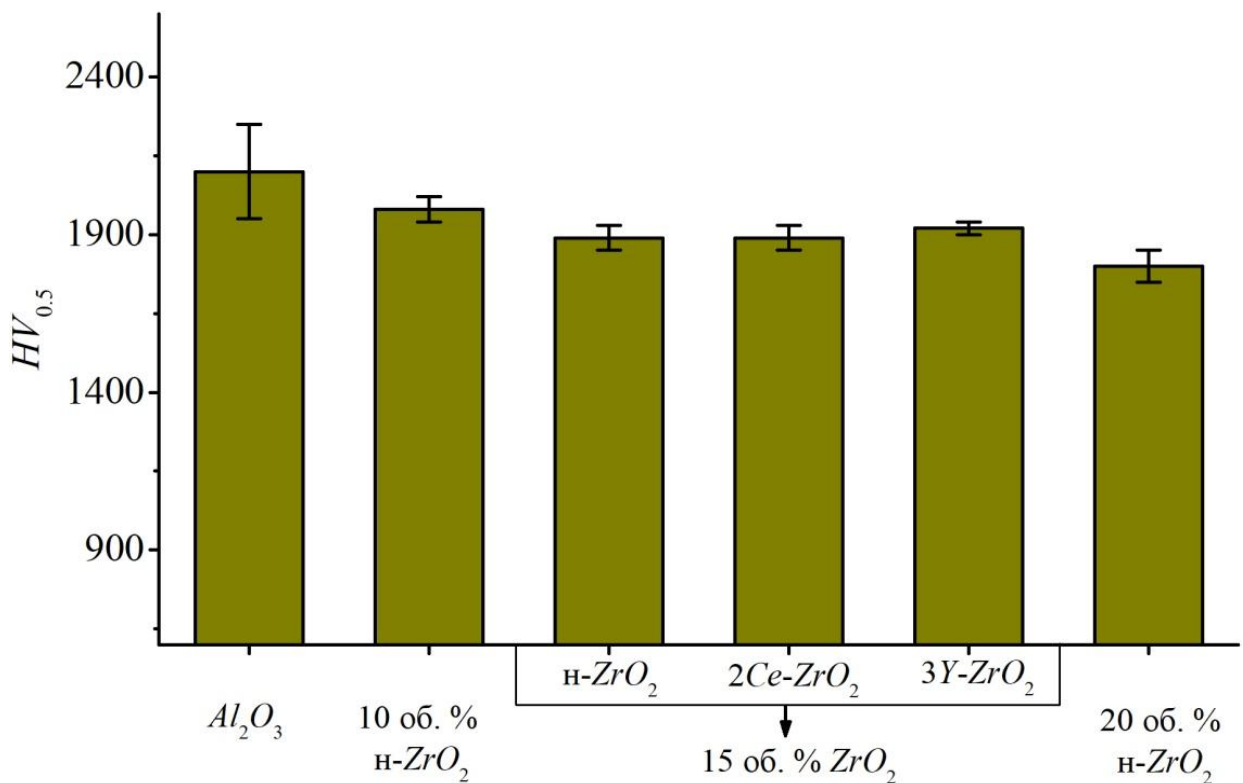


Рисунок 4.19 – Микротвердость композиционных керамических материалов

Оценка сопротивления материалов зарождению и распространению трещин проводилась по методу *SEVNB*. Результаты измерения трещиностойкости представлены на рисунке 4.20. Изменение критического коэффициента интенсивности напряжений ( $K_{1C}$ ), обусловленное увеличением содержания н- $ZrO_2$  в композиционных материалах, коррелирует с результатами прочностных испытаний. Повышение содержания диоксида циркония от 10 до 15 об. % приводит к незначительному снижению уровня  $K_{1C}$ , в то время как увеличение количества н- $ZrO_2$  до 20 об. % сопровождается падением данной характеристики до значений ниже алюмооксидной матрицы.

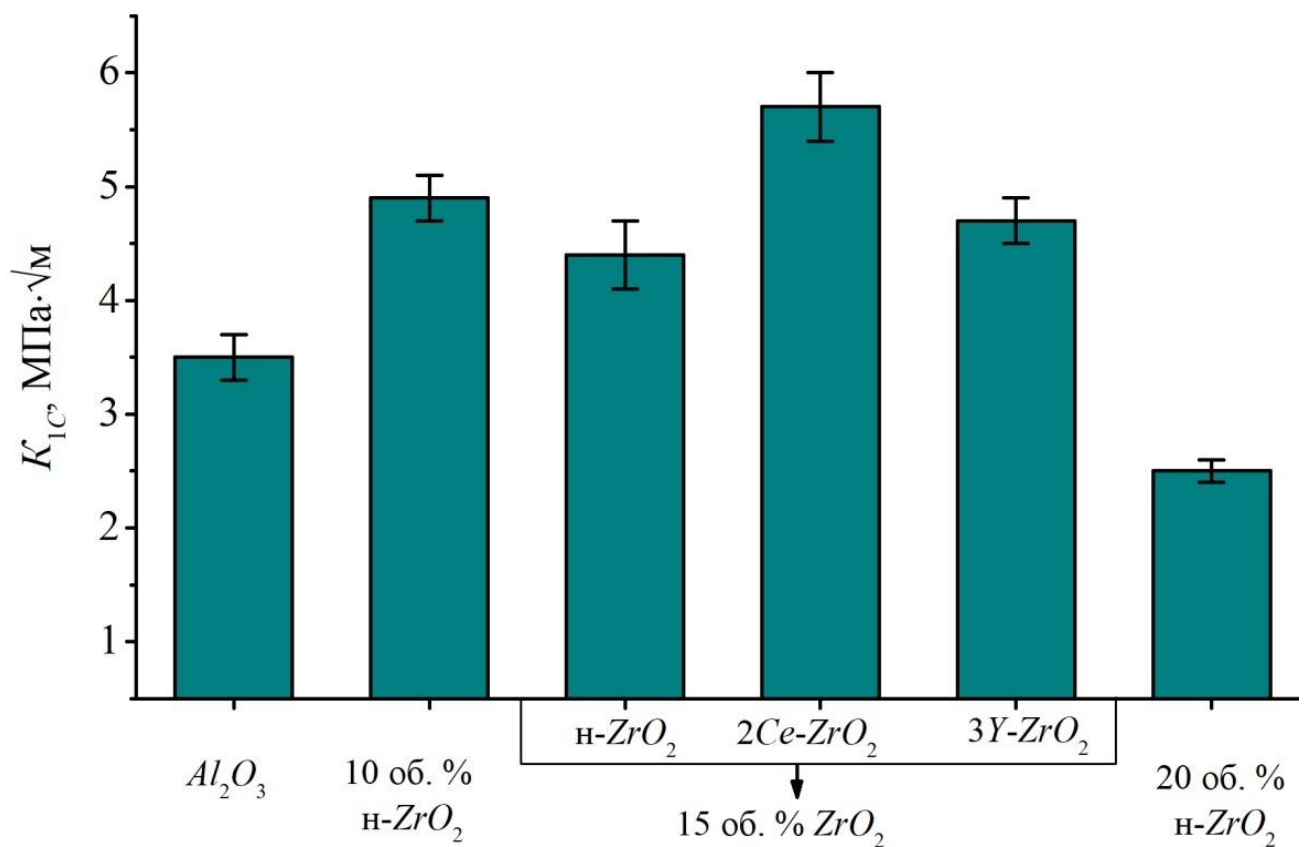


Рисунок 4.20 – Значения критического коэффициента интенсивности напряжений анализируемых керамических материалов

Из всех исследуемых в работе материалов наиболее высокие значения трещиностойкости соответствуют материалу, легированному 2 мол. % диоксида церия ( $K_{1C} = 5,4 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ ). Для керамики,  $ZrO_2$ -составляющая которой легирована



3 мол. % оксида иттрия, критический коэффициент интенсивности напряжений, определенный методом *SEVNB*, составляет  $4,5 \text{ МПа} \cdot \sqrt{\text{м}}$ .

Согласно результатам микроструктурных и фрактографических исследований при выполнении диссертационной работы размер и локализация источников разрушения в анализируемых материалах не зависят от содержания диоксида циркония. Соответственно, анализ изменения показателей прочности и трещиностойкости в исследуемых материалах можно проводить с учетом размеров зерен обеих составляющих, а также количественного содержания тетрагонального диоксида циркония.

Экспериментально установлено, что материалы, обладающие наиболее высокими показателями предела прочности и критического коэффициента интенсивности напряжений (рисунки 4.15 и 4.20), характеризуются высокими значениями размеров зерен  $D_{\text{ср}}$  и  $D_{90}$  оксида алюминия и диоксида циркония (рисунок 4.6 и таблицы 4.1 и 4.2). При этом материал, содержащий 15 об. %  $n\text{-ZrO}_2$ , несмотря на мелкозернистую структуру, является менее прочным. Таким образом, полученные при испытаниях на прочность и трещиностойкость результаты свидетельствуют о влиянии фазового состава  $\text{ZrO}_2$ -составляющей на свойства анализируемых керамических материалов.

Экспериментально установлено, что характер изменения прочности и трещиностойкости исследуемых материалов коррелируют с содержанием фазы  $t\text{-ZrO}_2$  (рисунки 4.12, 4.15 и 4.20). Например, в композиционном материале  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 20 об. %  $n\text{-ZrO}_2$ , характеризующемся наиболее низкими значениями прочности и трещиностойкости, объемная доля полиморфной модификации  $t\text{-ZrO}_2$  составляет лишь 3 об. %.

Способность фазы  $t\text{-ZrO}_2$  к превращению в  $m\text{-ZrO}_2$  можно оценить путем измерения степени тетрагональности  $t$ -фазы. Чем выше эта величина ( $c/\sqrt{2} \cdot a$ ), тем меньший уровень напряжений требуется для фазового превращения  $t \rightarrow m$ . При анализе картин дифракции материалов, содержащих 15 об. %  $\text{ZrO}_2$ , экспериментально было установлено, что степень тетрагональности диоксида циркония снижается при увеличении содержания легирующих добавок (1,022 – 15 об. %  $n$ -

$ZrO_2$ ; 1,019 – 15 об. %  $2Ce-ZrO_2$ ; 1,016 – 15 об. %  $3Y-ZrO_2$ ). Следует подчеркнуть, что, согласно анализу литературных источников, роль непосредственно метастабильности  $t-ZrO_2$  в изменении предела прочности алюмоциркониевых керамик является косвенной и не может быть оценена на основании степени тетрагональности.

Наиболее высокая степень тетрагональности  $t-ZrO_2$  зафиксирована в керамическом материале, содержащем нелегированный диоксид циркония. Тем не менее, такая керамика характеризуется низким уровнем трещиностойкости, что обусловлено высокой долей хрупкой фазы  $m-ZrO_2$ . Значения трещиностойкости образцов алюмоциркониевой керамики, легированной 2 мол. % диоксида церия и 3 мол. % оксида иттрия, находятся на высоком уровне. Тем не менее, трещиностойкость алюмоциркониевой керамики, полученной с использованием порошка  $3Y-ZrO_2$ , ниже по сравнению с керамикой, в которой диоксид циркония стабилизирован 2 мол. %  $CeO_2$ .

Степень тетрагональности диоксида циркония  $t-ZrO_2$ , легированного 3 мол. %  $Y_2O_3$ , ниже по сравнению с другими анализируемыми материалами. Тем не менее, зафиксированные параметры тетрагональности позволяют считать  $t$ -фазу трансформируемой. Более низкая трещиностойкость диоксида циркония, легированного 3 мол. %  $Y_2O_3$ , связана, вероятно, с формированием в структуре спеченной керамики кубической модификации  $ZrO_2$ . Полученные экспериментально результаты могут объясняться также ограниченной эффективностью трансформационного упрочнения, обусловленной совокупным влиянием жесткой матрицы, легированием оксидом иттрия и формированием мелкозернистой структуры. В работе [286] показано, что нижний предел критического размера зерен тетрагонального  $ZrO_2$ , распределенного в алюмооксидной матрице, находится в узком диапазоне размеров (от 0,38 до 0,46 мкм). При легировании материала величина нижнего предела критического размера зерен возрастает. При размерах зерен тетрагонального диоксида циркония ниже указанного диапазона роль трансформационного упрочнения в формировании уровня трещиностойкости материала снижается.

## 4.2 Низкотемпературная деградация диоксида циркония в алюмоциркониевой керамике

Один из признаков метастабильности тетрагонального диоксида циркония проявляется в его склонности к спонтанному преобразованию в моноклинную фазу под действием паров воды (низкотемпературная деградация / гидротермальное старение). В отличие от  $ZrO_2$ -керамики, легированной оксидом иттрия, алюмоциркониевые композиты подвержены низкотемпературной деградации в меньшей степени. Анализ влияния низкотемпературной деградации на свойства  $ZrO_2$ -керамики в технической литературе посвящено большое количество работ. При этом проблемы, связанные с изучением процессов низкотемпературной деградации алюмоциркониевой керамики в широком диапазоне составов, в литературе отражены относительно слабо. Примерами такого рода работ являются исследования *A. Reyes-Rojas* и др. [292], *R. Guo* и др. [216], *J. Chevalier* и др. [222, 223], *J. Schneider* и др. [295], *L. Gremillard* и др. [219], *E. Elshazly* и др. [296], *S. Deville* и др. [215].

В диссертационной работе образцы для экспериментальных исследований получали с использованием коммерческих порошков диоксида циркония, легированного 3 мол. % оксида иттрия (*Stanford Materials*) и оксида алюминия марки *CT 3000 SG (Almatis)*. Содержание диоксида циркония варьировалось в диапазоне от 15 до 100 об. %.

Рентгенофазовый анализ материалов проводили на стадиях до и после гидротермального старения на одних и тех же образцах (рисунок 4.21 а, б). Детальный анализ дифрактограмм образцов всех серий позволил выявить несколько особенностей. Основная цирконийсодержащая фаза представляет полиморфную модификацию  $t-ZrO_2$ . Также зафиксированы рефлексы, соответствующие кубическому  $ZrO_2$  (рисунок 4.22 а), и слабые по интенсивности рефлексы от семейств плоскостей  $(\bar{1}11)$  и  $(111)$   $m-ZrO_2$  (рисунок 4.22 б). Следует отметить, что на экспериментально полученных дифрактограммах зафиксированы такие особенности как уширение и асимметрия профиля рефлексов от семейства плоскостей  $(111)$   $t$ -

$ZrO_2$ . Наиболее отчетливо ассиметричный профиль проявляется на картинах дифракции  $3Y-ZrO_2$  и алюмоциркониевых композитах, содержащих 20 и 30 об. % оксида алюминия (рисунок 4.22 а).

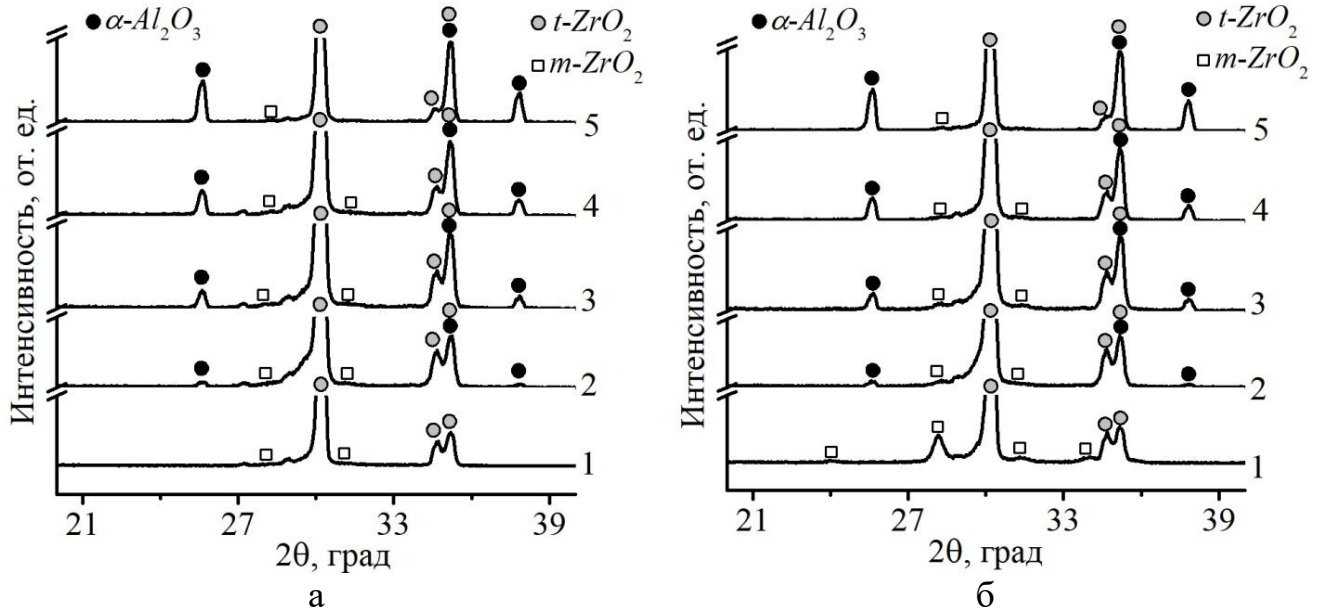


Рисунок 4.21 – Картины дифракции керамических материалов до (а) и после (б) гидротермального старения. 1 –  $3Y-ZrO_2$ ; 2 – 20 об. %  $Al_2O_3$ -80 об. %  $ZrO_2$ ; 3 – 30 об. %  $Al_2O_3$ -70 об. %  $ZrO_2$ ; 4 – 60 об. %  $Al_2O_3$ -40 об. %  $ZrO_2$ ; 5 – 85 об. %  $Al_2O_3$ -15 об. %  $ZrO_2$

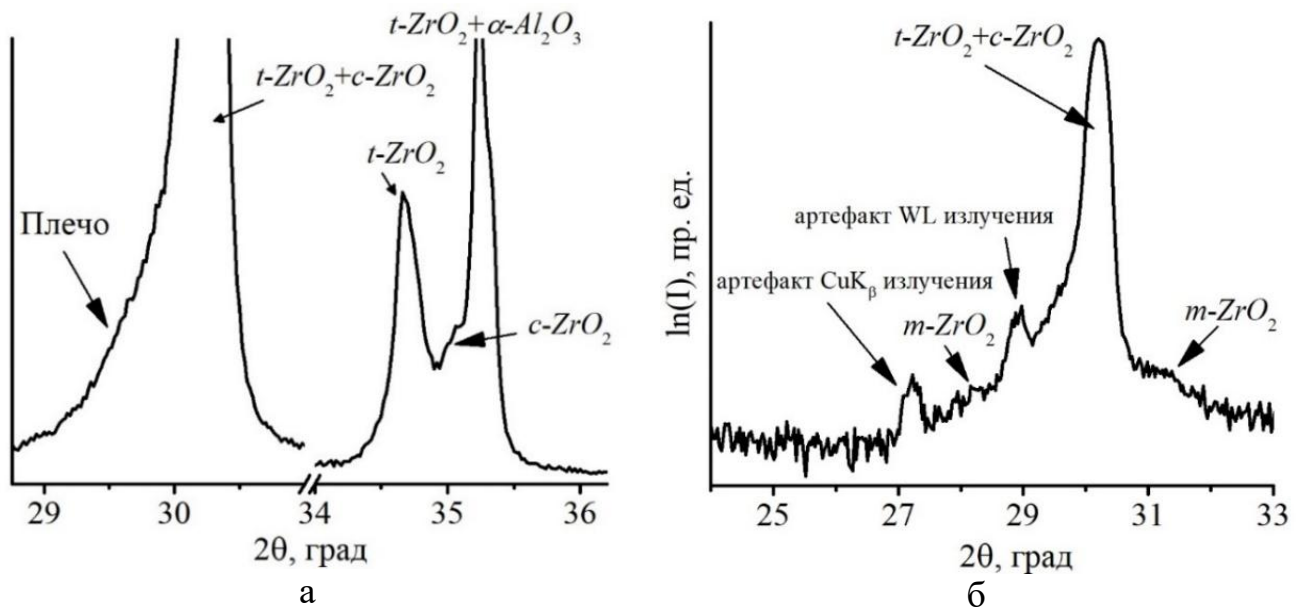


Рисунок 4.22 – Участки дифрактограмм керамики состава 20 об. %  $Al_2O_3$ -80 об. %  $ZrO_2$  (а) и  $3Y-ZrO_2$  керамики (б)

Образование кубического диоксида циркония обусловлено высокой температурой спекания образцов. Согласно диаграмме состояния  $Y_2O_3-ZrO_2$  (рисунок 1.10) спекание  $ZrO_2$ , содержащего ~3 мол. % оксида иттрия, при температуре выше  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается формированием смеси фаз  $t$ - и  $c$ - $ZrO_2$ . Искажение формы профиля рефлекса (111)  $t$ - $ZrO_2$  связано, вероятно, с процессами, происходящими на стадиях шлифования и полирования образцов. Так, на рисунке 4.23 представлены картины дифракции спеченного керамического материала, содержащего 80 об. % диоксида циркония. После шлифования образцов наблюдается ассиметричное уширение всех рефлексов от фазы  $t$ - $ZrO_2$ , появляются рефлексы, соответствующие моноклинному диоксиду циркония. Кроме того, зафиксирована инверсия интенсивностей дублетов (002) и (200) фазы  $t$ - $ZrO_2$ . Следует отметить, что операция полирования способствует снижению интенсивности рефлексов  $m$ - $ZrO_2$ , минимизирует асимметрию рефлексов  $t$ - $ZrO_2$ , а также приводит к обратной инверсии дублетов (002) и (200) фазы  $t$ - $ZrO_2$ .

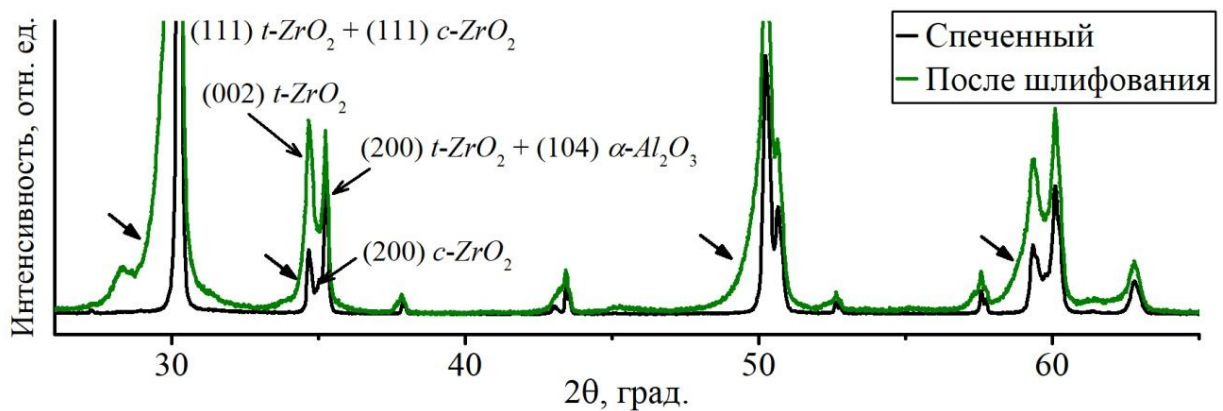


Рисунок 4.23 – Картины дифракции керамики, содержащей 20 об. %  $Al_2O_3$  и 80 об. %  $ZrO_2$ , после спекания и шлифования

В литературе искажение профиля (111)  $t$ - $ZrO_2$ , наблюдаемое после шлифования поверхности спеченной диоксидциркониевой керамики, связывают с образованием орторомбического [297] или псевдокубического [298–300] диоксида циркония, либо с искажением кристаллической решетки фазы  $t$ - $ZrO_2$  [301, 302]. А. Virkar и др. [303, 304] убедительно доказали, что инверсия пиков (002)<sub>t</sub> и (200)<sub>t</sub> при механическом воздействии на поверхность спеченного диоксида циркония

обусловлена двойникованием тетрагональной кристаллической решетки и последующей переориентацией доменов различно ориентированных двойников.

Поскольку полирование не полностью устраняет асимметрию профиля рефлекса (111)  $t\text{-ZrO}_2$ , то при количественном расчете соотношений  $t$ - и  $m$ -фаз  $ZrO_2$  по уравнению Гарви – Николсона за интегральную интенсивность (111)  $t\text{-ZrO}_2$  принимали суммарную интегральную интенсивность фаз  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $c\text{-ZrO}_2$  и, предположительно,  $r\text{-ZrO}_2$ .

Количественный анализ дифрактограмм образцов до старения свидетельствует о незначительном влиянии содержания  $Al_2O_3$  как на фазовый состав  $ZrO_2$ -составляющей в спеченных керамических материалах, так и на степень тетрагональности фазы  $t\text{-ZrO}_2$ . Последняя составляет 1,016 для  $3Y\text{-ZrO}_2$  и 1,015 для алюмоциркониевой керамики, содержащей 85 об. % оксида алюминия.

Согласно результатам количественного рентгенофазового анализа образцов, подвергнутых гидротермальному старению в течение 5 часов (рисунок 4.24), оксид алюминия эффективно препятствует  $t \rightarrow m$  преобразованию  $ZrO_2$ -составляющей. По сравнению с  $3Y\text{-ZrO}_2$ -керамикой в алюмоциркониевой керамике содержание  $m\text{-ZrO}_2$  до и после старения изменяется в пределах ошибки измерений. Соответственно корреляции между изменением содержания  $m\text{-ZrO}_2$  после старения в течение 5 часов и соотношением долей  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  не зафиксировано.

Исследования влияния времени выдержки при гидротермальном старении на фазовый состав  $ZrO_2$ -составляющей алюмоциркониевой керамики были проведены на образцах из материала, содержащего 20 об. %  $Al_2O_3$  и 80 об. %  $ZrO_2$ . Для получения керамики использовали порошок  $Al_2O_3$  производства ООО «Нанокорунд» (г. Саров, Россия) с чистотой 99,999 %. В отличие от остальных исследуемых в работе материалов, полученных с использованием метода холодного изостатического прессования, образцы для данных исследований получали по схеме одноосного прессования. На рисунке 4.25 представлены данные, характеризующие содержание  $m$ -фазы в зависимости от времени выдержки образцов в автоклаве при 134 °С. Экспериментально установлено, что заметное изменение фазового состава  $3Y\text{-ZrO}_2$ -составляющей наблюдается только после 45-часового старения.

Следует отметить, что, согласно данным работы [219], 5 часов выдержки в автоклаве при 134 °С соответствуют 20 годам работы материала во влажной среде при 37 °С.

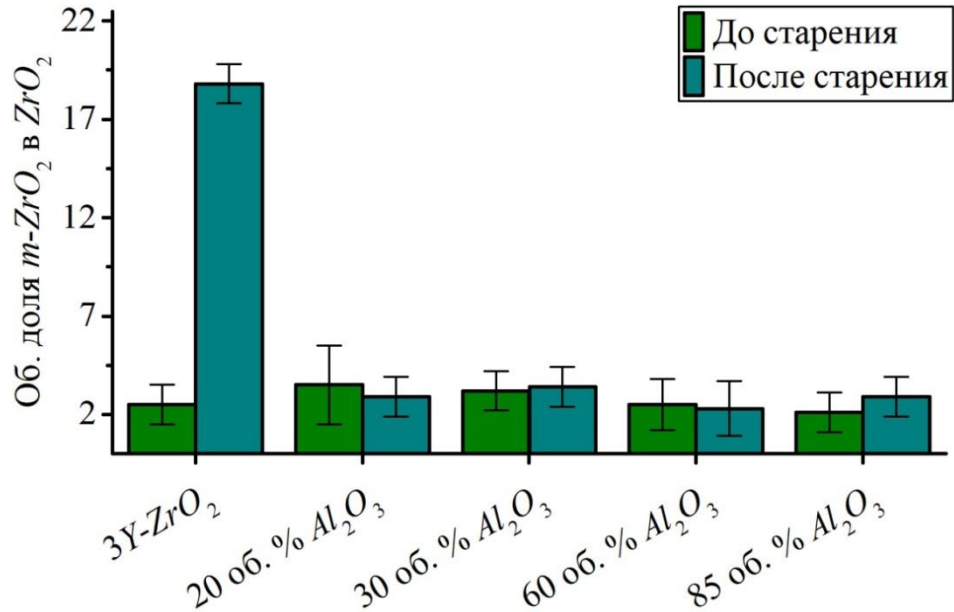


Рисунок 4.24 – Результаты количественного анализа фазового состава до и после 5 часового старения. Содержание фаз диоксида циркония нормализовано на общее содержание диоксида циркония в алюмоциркониевой керамике

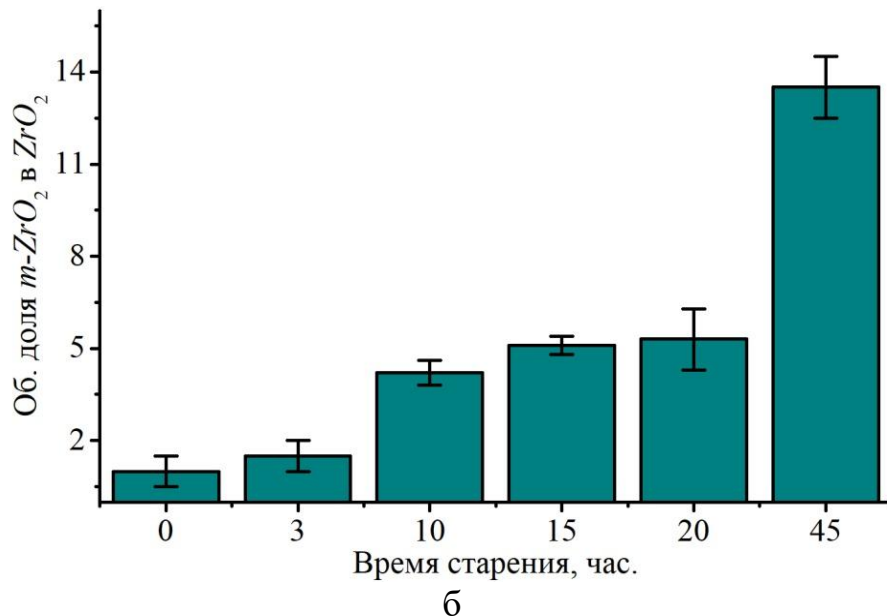


Рисунок 4.25 – Результаты количественного анализа фазового состава керамики, содержащей 20 об. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 80 об. % ZrO<sub>2</sub> после старения с различным временем выдержки. Содержание фаз диоксида циркония нормализовано на общее содержание диоксида циркония в алюмоциркониевой керамике

С целью выявления структурных преобразований в процессе гидротермальной обработки керамики были проведены электронно-микроскопические исследования поверхности образцов до и после старения. В материалах, содержащих  $Al_2O_3$  и подвергнутых 5-часовому старению, изменений зеренной структуры на поверхности образцов после испытаний не зафиксировано. При этом микроструктура поверхности состаренной керамики типа  $3Y-ZrO_2$  характеризуется ярко выраженными изменениями. Применение внутрилинзового детектора вторичных электронов *InlensDuo* позволило визуализировать особенности строения как алюмооксидных, так и диоксидциркониевых зерен. Как показано на рисунке 4.26, поверхность  $Al_2O_3$ -зерен характеризуется рельефом в виде фасеток и ступеней. Возникновение подобного рельефа на поверхности зерен  $\alpha-Al_2O_3$  обусловлено скалыванием материала в процессе полирования образцов, а также их последующим термическим травлением.

На рисунке 4.27 показана структура  $3Y-ZrO_2$ -керамики после испытаний на ускоренное старение. Установлено, что выходящие на поверхность  $ZrO_2$ -зерна преимущественно характеризуются равноосной формой и сглаженной поверхностью. Вместе с тем встречаются отдельные области, зерна диоксида циркония которых отличаются явно выраженным рельефом. При этом границы как сглаженных, так и рельефных зерен четко проявляются. Авторы работ [292, 305, 306], используя методы атомно-силовой и растровой электронной микроскопии показали, что наблюдаемый на РЭМ-снимках рельеф  $ZrO_2$ -зерен обусловлен мартенситным характером  $t \rightarrow m$  фазового превращения.

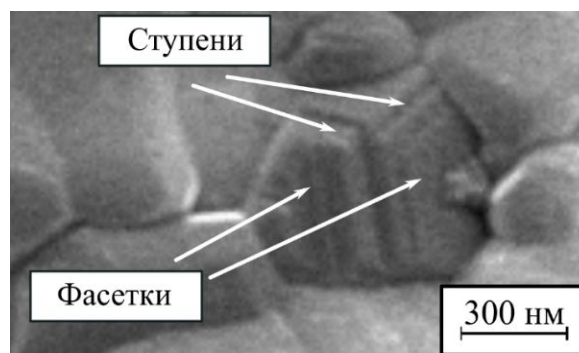


Рисунок 4.26 – Детальное изображение зерен оксида алюминия



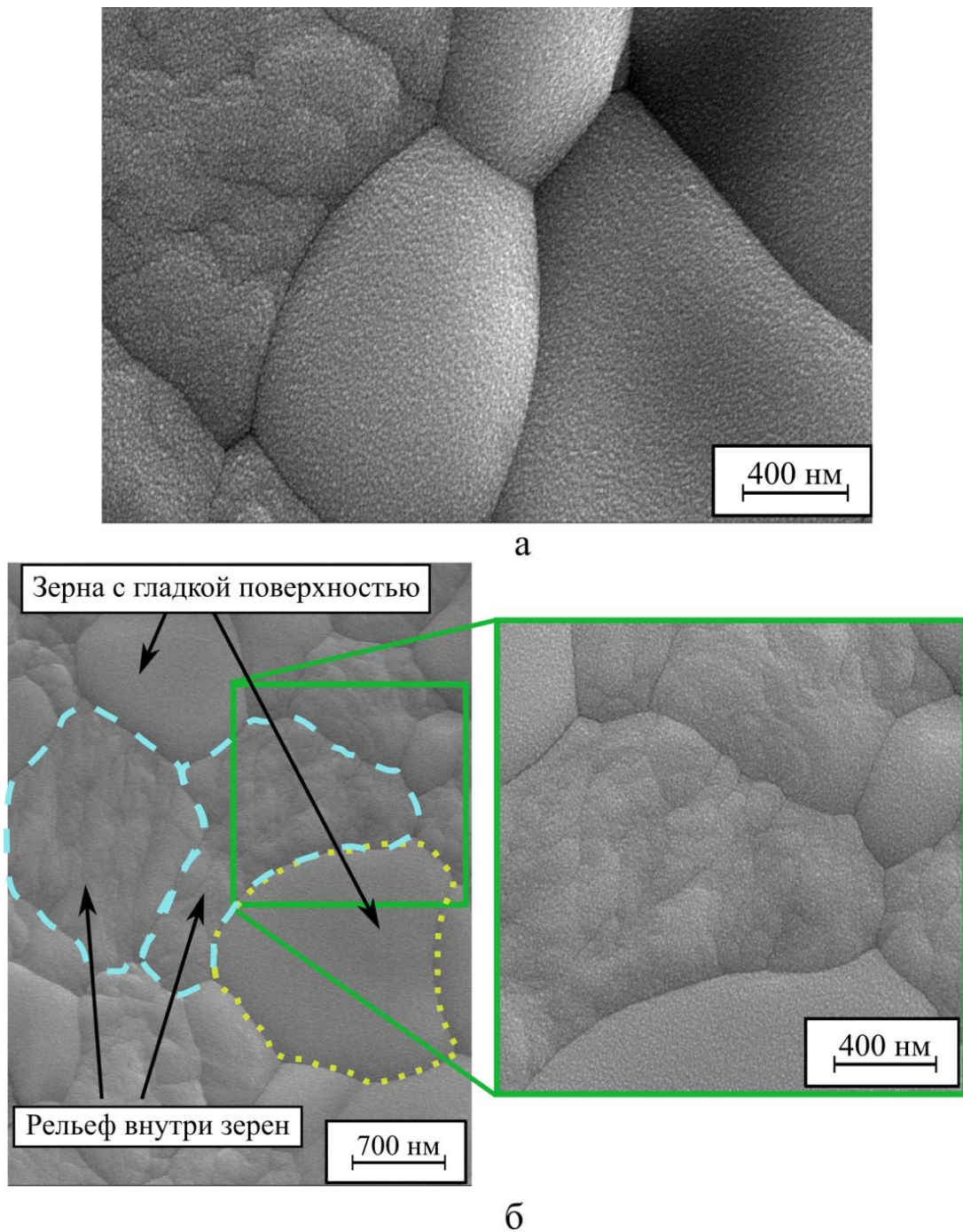


Рисунок 4.27 – Микроструктура  $3Y-ZrO_2$ -керамики после испытаний на гидротермальное старение в течение 5 часов. а – зерна со сглаженной морфологией, б – детальное изображение поверхности рельефных зерен

На рисунке 4.28 приведены детальные изображения микроструктуры, иллюстрирующие изменения в зернах  $3Y-ZrO_2$ -керамики, обусловленные мартенситным превращением. На снимках можно выделить несколько масштабных уровней проявления следов трансформации (в отдельных зернах, в объеме нескольких смежных зерен, между соседними зернами).

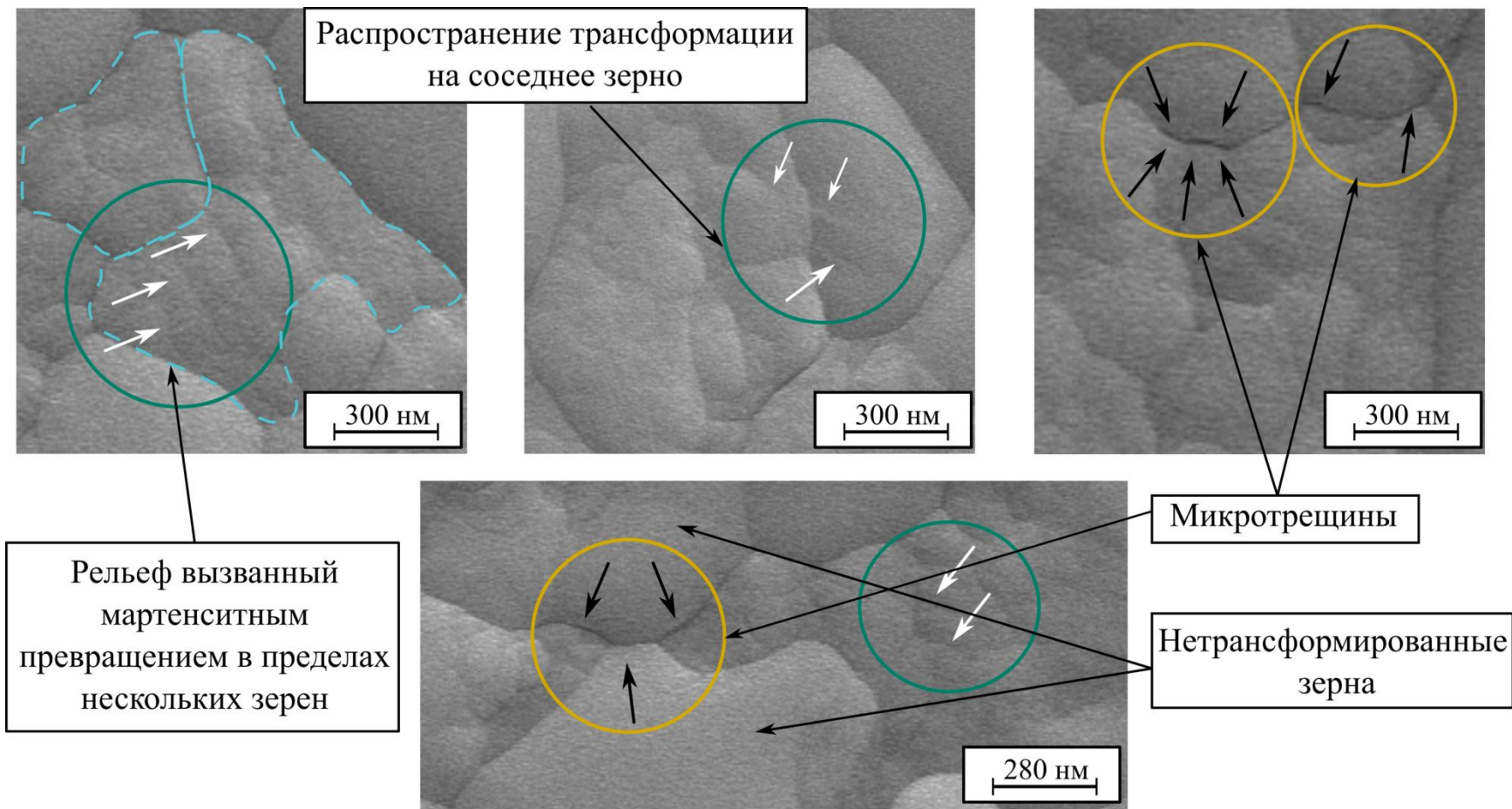


Рисунок 4.28 – Особенности микроструктуры  $3Y-ZrO_2$ -керамики после гидротермального старения, связанные с  $t \rightarrow m$  превращением диоксида циркония

Особый интерес представляют микрообъемы, при изучении которых зафиксировано присутствие микротрещин. Такого рода дефекты являются, вероятно, результатом релаксации растягивающих напряжений, вызванных объемным эффектом  $t \rightarrow m$  превращения. Микротрещины преимущественно возникают на границах между рельефными зернами (со следами трансформации) и «гладкими» (нетрансформированными) зернами. В структуре материала, содержащего 20 об. % оксида алюминия и подвергнутого старению в течение 45 часов, зафиксированы микротрещины на границах трансформированных зерен  $ZrO_2$  и зерен  $Al_2O_3$  (рисунок 4.29).

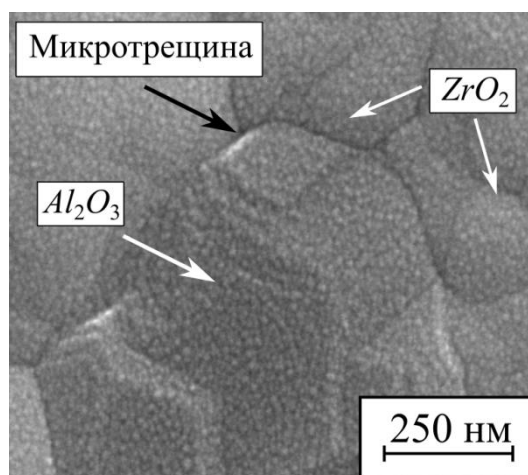


Рисунок 4.29 – Микротрещина, возникшая на границе между зерном оксида алюминия и трансформированными зернами диоксида циркония

Проникновению паров воды вглубь материала способствуют трещины, образующиеся в процессе фазового превращения. Формирование микротрещин в анализируемой керамике обусловлено также различием значений коэффициентов термического линейного расширения кристаллов оксида алюминия и диоксида циркония.

Для изучения структуры приповерхностных зон материалов использовали образцы в форме прямоугольных параллелепипедов. Результаты исследований представлены на рисунке 4.30. Зерна, находящиеся вблизи поверхности образцов, более восприимчивы к  $t \rightarrow m$  превращению под действием паров воды. Объясняется это отсутствием эффекта объемного сжатия, возникающего в результате взаи-

модействия соседних зерен в глубине образцов. Немаловажным фактором является увеличение площади контакта между поверхностью зерен и воздействующим на них водяным паром. Тем не менее, следы трансформации в указанных областях не зафиксированы.

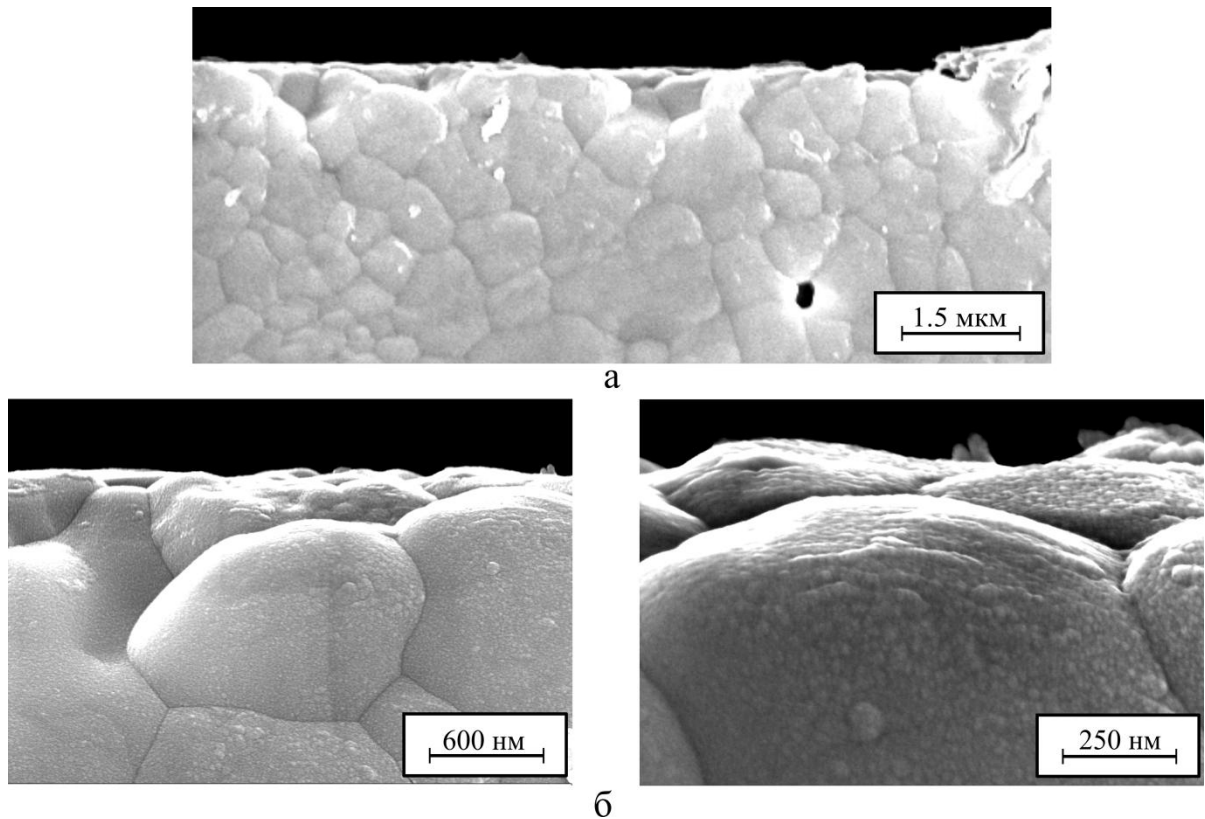


Рисунок 4.30 – Микроструктура края образца  $3Y-ZrO_2$ -керамики после испытаний на гидротермальное старение. а – общий вид, б – детальное изображение зерен

Для выявления роли гидротермального старения в формировании механических свойств керамических материалов системы  $Al_2O_3-3Y-ZrO_2$  были определены значения предела прочности керамики до и после гидротермального старения (рисунок 4.31). Установлено, что уровень прочностных свойств исследуемой керамики зависит как от соотношения структурных составляющих, так и от фазовых преобразований в поверхностных слоях, развивающихся на стадии старения. При этом зависимость предела прочности керамики от содержания структурных составляющих носит нелинейный характер. Исследования механических свойств

рассматриваемых материалов, не подвергнутых старению, подробно изложены в работе [307].

Экспериментально установлено, что при испытании всех материалов, содержащих оксид алюминия и подготовленных с использованием метода холодного изостатического прессования, после 5-часового старения наблюдается повышение предела прочности (при изгибе). При этом на образцах из керамики состава 20 об. %  $Al_2O_3$  – 80 об. %  $ZrO_2$ , полученной по технологии одноосного прессования, существенных изменений прочности не зафиксировано (рисунок 4.32). Следует отметить, что повышение прочностных свойств после кратковременного старения алюмоциркониевой и  $ZrO_2$ -керамики отмечалось в работах [216, 308, 309].

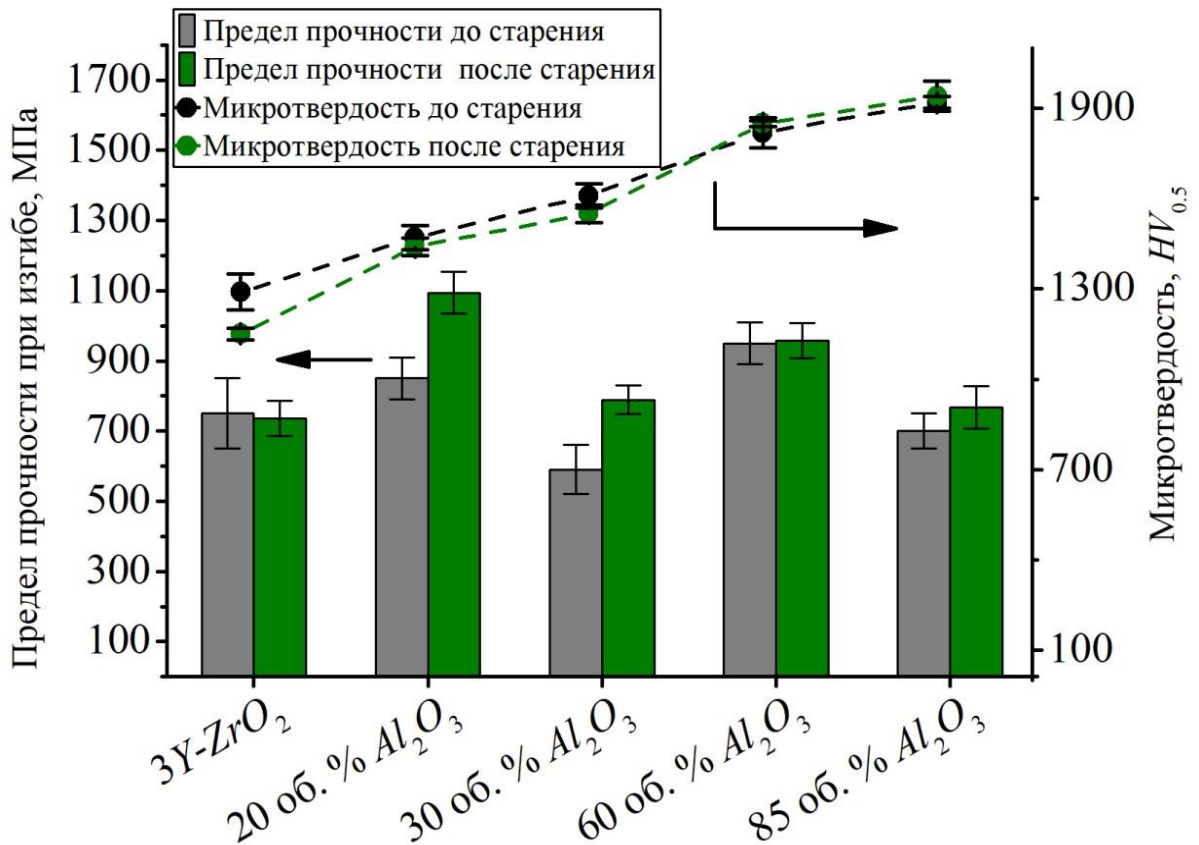


Рисунок 4.31 – Предел прочности при изгибе и микротвердость алюмоциркониевой керамики с различным соотношением составляющих до и после 5-часового старения в автоклаве

Влияние оксида алюминия на стойкость  $3Y-ZrO_2$ -керамики к низкотемпературной деградации можно объяснить следующим образом. В материалах с пре-

имущественным содержанием оксида алюминия зерна диоксида циркония равномерно распределены в алюмооксидной матрице. Большая их часть изолирована друг от друга алюмооксидной матрицей. Таким образом, при превращении единичного зерна  $ZrO_2$  на соседние зерна диоксида циркония трансформация распространяться не будет.

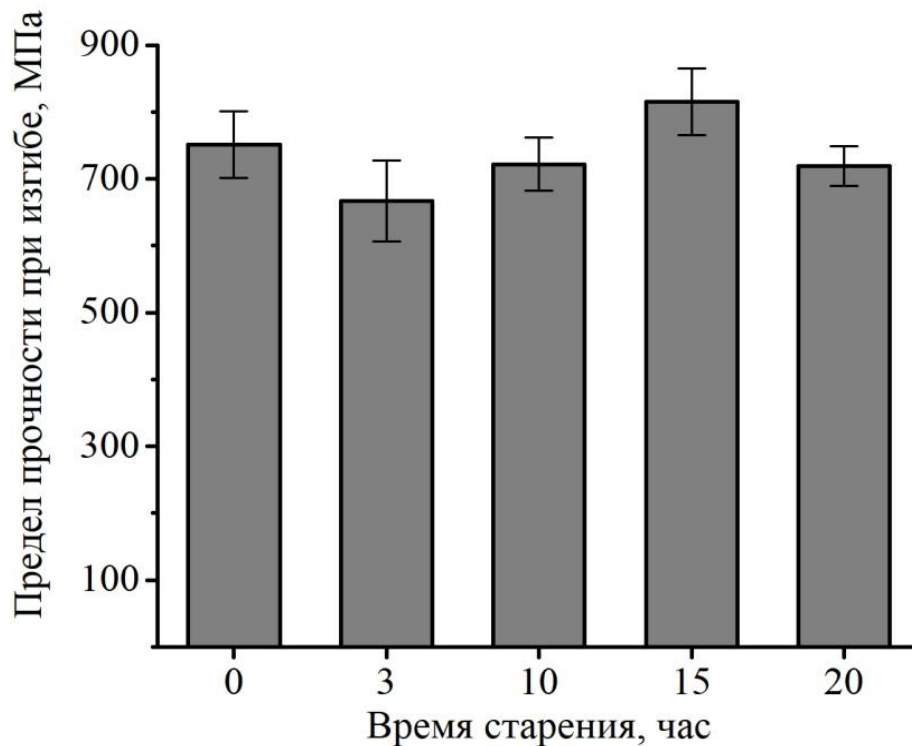


Рисунок 4.32 – Предел прочности при изгибе 20 об. %  $Al_2O_3$ -80 об. %  $ZrO_2$ -керамики после гидротермальной обработки с различным временем выдержки

В работе [217] было показано, что в *ZTA*-керамике зерна диоксида циркония преимущественно находятся под действием растягивающих напряжений, уровень которых возрастает с увеличением содержания оксида алюминия. В общем случае остаточные растягивающие напряжения способствуют  $t \rightarrow m$  превращению диоксида циркония. Однако вклад эффекта жесткости матрицы в стабилизацию тетрагонального диоксида циркония превалирует над остаточными растягивающими напряжениями. Это обстоятельство приводит к повышению устойчивости тетрагональной фазы на стадии превращения в моноклинную под действием паров воды. В материалах с меньшим содержанием оксида алюминия повышение стойко-

сти к низкотемпературной деградации  $3Y-ZrO_2$ -составляющей по сравнению со спеченной  $3Y-ZrO_2$ -керамикой, связано, вероятно, со снижением размеров зерен диоксида циркония (за счет оксида алюминия). Так, на рисунке 4.33 показано распределение  $ZrO_2$ -зерен по размерам. Экспериментально установлено, что при содержании оксида алюминия в количестве 20 об. % размер  $D_{50}$  зерен  $ZrO_2$  на 40 % ниже, чем в материале, не содержащем  $Al_2O_3$ .

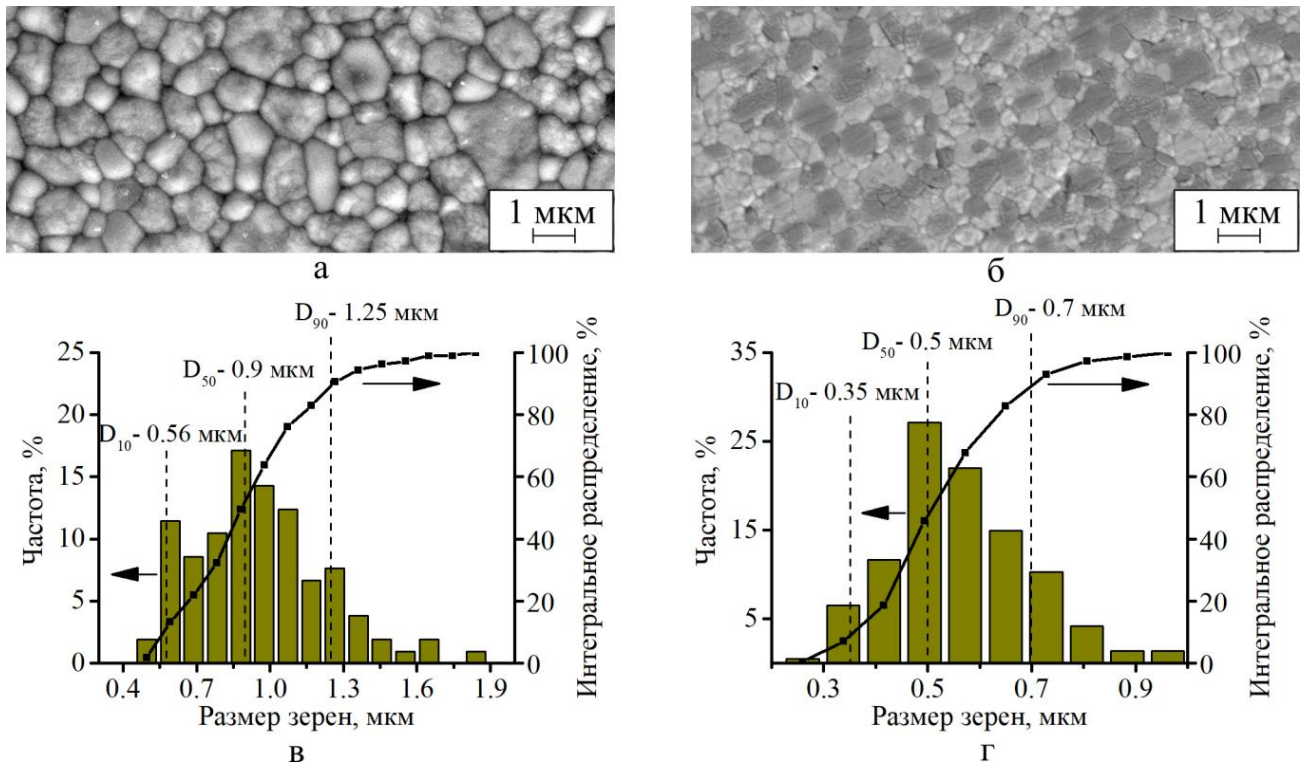


Рисунок 4.33 – Микроструктура и распределение зерен диоксида циркония по размерам в керамических материалах. а, в – керамика  $3Y-ZrO_2$ ; б, г – керамика 20 об. %  $Al_2O_3$  – 80 об. %  $ZrO_2$

### Выводы по 4 главе

1. Применение технологических подходов, основанных на холодном изостатическом прессовании гранулированных распылительной сушкой композиционных алюмоциркониевых порошков в сочетании с последующим свободным спеканием, способствует формированию структуры керамических материалов с низким содержанием технологических дефектов. Полученные материалы характери-

зуются комплексом высоких механических свойств, уровень которых определяется совокупностью эффективных структурных механизмов упрочнения и в меньшей степени связан с дефектами технологического происхождения.

2. С использованием методов структурного анализа установлено влияние содержания нелегированного высокодисперсного диоксида циркония  $ZrO_2$ , синтезированного методом осаждения из 1 М водных растворов оксихлорида циркония с отмывкой осадков изопропиловым спиртом, на формирование структуры алюмоциркониевой керамики. Увеличение доли этой составляющей с 10 до 20 об. % приводит к росту средних размеров  $ZrO_2$ -зерен с  $370 \pm 20$  нм до  $560 \pm 25$  нм, в то время как размер зерен  $D_{10}$  изменяется в меньшей степени. При спекании алюмоциркониевой керамики, содержащей 20 об. % диоксида циркония, микроскопления частиц  $ZrO_2$  объединяются с образованием крупных зерен (800–1100 нм). Кристаллы диоксида циркония с размерами менее 300 нм в структуре керамики наблюдаются внутри и в стыках зерен  $Al_2O_3$ .

3. С увеличением в алюмоциркониевой керамике общего содержания нелегированного высокодисперсного  $ZrO_2$  с 10 до 20 об. % доля тетрагонального диоксида циркония, сохранившегося при спекании, снижается с 6 до 2 об. %. Один из факторов, негативно отражающихся на сохранении метастабильной тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в структуре алюмоциркониевой керамики, связан с эффектом формирования микроскоплений  $ZrO_2$ -составляющей.

4. С использованием результатов структурного анализа, прочностных испытаний, а также оценки трещиностойкости балок с односторонними V-образными боковыми надрезами (метод *SEVNB*) выявлена роль высокодисперсного нелегированного  $ZrO_2$  в повышении комплекса свойств керамических композиций на основе  $Al_2O_3$ , полученных в процессе холодного изостатического прессования гранулированных распылительной сушкой порошков и последующего свободного спекания компактов. Наиболее высокие значения предела прочности и критического коэффициента интенсивности напряжений зафиксированы при испытании материала, содержащего 10 об. % нелегированного диоксида циркония. За счет влияния алюмооксидной матрицы в керамике этого типа формируется метаста-



бильная тетрагональной фаза  $ZrO_2$  в количестве 6 об. %. Результатом совокупного влияния мелкозернистой структуры и метастабильного диоксида циркония тетрагональной модификации является повышение предела прочности и трещиностойкости материала по сравнению с алюмооксидной керамикой в 1,8 раза и на 30 %, соответственно.

5. Введение нитрата церия в суспензию моноклинного диоксида циркония на этапе ее диспергирования с целью стабилизации фазы  $t-ZrO_2$  в процессе спекания алюмоциркониевых компактов в воздушной атмосфере приводит к формированию в структуре керамики пластин гексаалюмината церия ( $CeAl_{11}O_{18}$ ) длиной до  $\sim 2$  мкм и шириной  $\sim 0,15$  мкм.

6. На примере керамики, содержащей 15 об. % диоксида циркония, легированного 2 мол. % диоксида церия, показана эффективность подхода, основанного на комбинировании механизмов стабилизации фазы  $t-ZrO_2$ . Благоприятная роль диоксида церия в сочетании с эффектом подавления тетрагонально-моноклинного полиморфного превращения за счет алюмооксидной матрицы проявляется в повышении содержания тетрагонального диоксида циркония до 70 об. % (от общего содержания  $ZrO_2$ ). Формирование субмикроструктурной структуры такого типа обеспечивает рост предела прочности алюмоциркониевой керамики, полученной свободным спеканием, в 2,1 раза, а трещиностойкости – на 50 % по сравнению с оксидом алюминия.

7. С использованием методов дифракции рентгеновского излучения в геометрии на отражение и синхротронного излучения в просвечивающем режиме зафиксированы различия фазового состава  $ZrO_2$ -составляющей в поверхностных и глубинных слоях алюмоциркониевой керамики. В поверхностных слоях и в объеме алюмоциркониевой керамики, содержащей 10 об. % нелегированного высокодисперсного  $ZrO_2$ , доля моноклинной фазы  $ZrO_2$  составляет 40 об. % и 17 об. % от общего содержания диоксида циркония соответственно. В композиционной керамике (15 об. %  $ZrO_2$ , легированного 2 мол. % диоксида церия) доля фазы  $m-ZrO_2$ , рассчитанная по дифрактограммам, полученным при съемках на отражение и на

просвет, составляет 30 и 19 об. % от общего содержания диоксида циркония, соответственно.

8. Результаты экспериментальных исследований процесса низкотемпературной деградации материалов, полученных свободным спеканием алюмоциркониевой керамики (20–85 об. %  $Al_2O_3$ ), свидетельствуют о том, что присутствие оксида алюминия является фактором, эффективно препятствующим  $t \rightarrow m$  преобразованию  $ZrO_2$ -составляющей под действием паров воды. После 5-часового старения при  $134\text{ }^\circ\text{C}$  (соответствующего  $\sim 20$  годам работы материала при  $37\text{ }^\circ\text{C}$  и 100 %-ной влажности) все исследованные композиционные материалы характеризуются отсутствием изменений фазового состава. После 45-часового ускоренного старения в алюмоциркониевой керамике, содержащей 20 об. % высокочистого  $Al_2O_3$ , объемная доля моноклинного диоксида циркония не превышает 14 об. % от общего содержания  $ZrO_2$ -составляющей.

9. Кратковременная гидротермальная обработка композиционной алюмоциркониевой керамики (80 об. %  $ZrO_2$ , стабилизированного 3 мол. % оксида иттрия), полученной с использованием технологии холодного изостатического прессования и свободного спекания и характеризующейся низким содержанием технологических дефектов, обеспечивает повышение предела прочности при изгибе с 880 до 1100 МПа.

## ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследований, представленных в диссертационной работе, выполнены в Новосибирском государственном техническом университете в соответствии с рядом проектов по разработке импортозамещающей керамики и изделий из нее:

1) комплексный проект в рамках Постановления Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 г. «Разработка технологии производства керамики и керамических композитов для нового поколения изделий медицинского назначения, замещающих металлоимплантаты» (02.G25.31.0060);

2) комплексный проект в рамках Постановления Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 г. «Разработка технологии импортозамещающего производства эндопротеза коленного сустава с суставными поверхностями, выполненными на основе биостабильного керамического матрикса» (02.G25.31.0144);

3) проект «Разработка передовых керамических материалов для импортозамещающего производства сменных многогранных режущих пластин» при поддержке программы по формированию принципиально новых рынков и созданию условий для глобального технологического лидерства России к 2035 году «Национальная технологическая инициатива».

### **5.1 Использование результатов диссертационного исследования при изготовлении высокопрочной алюмоциркониевой керамики для элементов эндопротезов тазобедренного и коленного суставов**

В соответствии с данными, представленными в работе [310], в Российской Федерации различные заболевания суставов конечностей наблюдаются у 33 % взрослого населения, при этом около 10–15 % нуждаются в оперативном хирургическом вмешательстве. Наиболее значимые проблемы, требующие оперативного вмешательства, проявляются среди пациентов старше 60 лет. Результаты ана-

лиза, проведенного в работе [311], свидетельствуют о том, что после эндопротезирования тазобедренных суставов качество жизни больных существенно возрастает. До 1990-х годов пары трения эндопротезов тазобедренного сустава производились с использованием металлов (преимущественно сплавов кобальта и хрома или пары трения, состоящей из металлического шарика и полиэтиленового вертлужного компонента [312]).

В настоящее время можно выделить четыре типа пар трения, используемых при изготовлении эндопротезов суставов: металл-металл, металл-полиэтилен, керамика-керамика, керамика-полиэтилен [313]. Недостатком металлических пар трения является образование продуктов износа, способных проникать в ткани организма. Согласно данным, представленным в работе [314], токсичность ионов, введенных в организм, сопровождается проявлением различных осложнений. Вместе с тем при использовании пары трения металл-полиэтилен, частицы износа полиэтилена приводят к развитию остеолита [315]. Последнее способствует расшатыванию элементов протеза из-за снижения костной массы в местах установки ножки протеза.

На сегодняшний день не существует искусственно созданных материалов, характеризующихся полной биосовместимостью с организмом человека. Вместе с тем в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6474-2-2014 [218] при использовании алюмоциркониевой керамики ожидается *«приемлемый уровень биологического ответа»*. Керамика на основе оксида алюминия, упрочненного диоксидом циркония, характеризуется высокой твердостью и трещиностойкостью. Образующиеся частицы износа являются биологически инертными [313, 316]. Скорость изнашивания материалов в паре трения керамика-керамика существенно ниже по сравнению с другими материалами, что способствует повышению срока службы имплантатов [317]. Основным недостатком керамики связан с возможностью внезапного хрупкого разрушения. В литературе имеются данные о разрушении бедренных головок в зоне посадочного конуса [318, 319]. Таким образом, оптимизация существующих и разработка новых высокопрочных керамических материалов

на основе оксида алюминия и диоксида циркония представляет собой актуальную задачу.

При выполнении диссертационной работы было изучено несколько составов керамических материалов, полученных свободным спеканием. Материалы с наиболее высокими значениями механических свойств представлены в таблице 5.1. Дополнительный прирост предела прочности до 1200 МПа достигнут за счет применения технологии горячего изостатического прессования (температура – 1450 °С, давление аргона – 200 МПа). По результатам проведенных исследований были предложены составы и технологические режимы изготовления высокопрочной алюмоциркониевой керамики биомедицинского назначения, характеризующейся прочностью до 1200 МПа, микротвердостью по Виккерсу до 1800  $HV_{0.5}$  и трещиностойкостью не менее 5 МПа· $\sqrt{м}$ . Полученные материалы соответствуют требованиям стандарта ГОСТ Р ИСО 6474-2-2014 [218]. Результаты работы используются на предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» при производстве керамических бедренных головок эндопротезов тазобедренного сустава. Акт внедрения результатов исследований в промышленное производство приведен в приложении А.

Таблица 5.1 – Механические свойства алюмоциркониевой керамики, разработанной при выполнении диссертационной работы

Состав	Соотношение $t/m$ в композите	Предел прочности, МПа	$K_{1C}$ по методу SEVNB, МПа· $\sqrt{м}$	$HV_{0.5}$
90 об. % $Al_2O_3$ - 10 об. % н- $ZrO_2$	6/4	730±40	4,7±0,2	1980±40
85 об. % $Al_2O_3$ - 15 об. % 2Ce- $ZrO_2$	10,5/4,5	820±40	5,4±0,3	1820±40
85 об. % $Al_2O_3$ - 15 об. % 3Y- $ZrO_2$	11,7/~0,15	700±30	4,5±0,2	1920±20

Одни из первых примеров применения керамики для серийного изготовления эндопротезов коленного сустава были реализованы в Японии. В конце 70-х гг. компанией *Kyocera* (Япония) были изготовлены протезы с алюмооксидным тиббиальным компонентом, на котором фиксировался полиэтиленовый вкладыш. Материалом ответной феморальной части также являлся оксид алюминия. Конструк-

ции современных имплантатов коленного сустава во многих случаях представляют вариации протезов, разработанных в Японии [320]. В частности, тиббиальный компонент часто производят из титановых сплавов, а хрупкий оксид алюминия заменяют на керамику типа *Y-TZP* (тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) или алюмоциркониевую керамику [320]. В настоящее время для изготовления эндопротезов *Y-TZP* керамика без дополнительных добавок практически не применяется. Объясняется это ее склонностью к низкотемпературной деградации в организме человека.

При выполнении в НГТУ работ по проекту «*Разработка технологии импортозамещающего производства эндопротеза коленного сустава с суставными поверхностями, выполненными на основе биостабильного керамического матрикса*» (02.G25.31.0144)» коллективом материаловедов при участии автора диссертационной работы была разработана конструкция эндопротеза коленного сустава (патент RU179634U1) (Приложение Б).

Применение керамики для изготовления суставных поверхностей эндопротезов способствует повышению стойкости имплантатов и снижению количества ревизионных операций. Известно, что при использовании в эндопротезировании керамических материалов возможно достижение более высокого качества поверхности по сравнению с металлами. Кроме того, керамические поверхности характеризуются более высокой степенью смачиваемости синовиальной жидкостью [313]. Совокупность отмеченных обстоятельств является фактором, способствующим снижению скорости изнашивания полиэтиленовых вкладышей тиббиальных компонентов в паре трения керамика-полиэтилен [320, 321].

В отличие от элементов тазобедренного сустава феморальная и тиббиальная части суставных поверхностей коленного сустава характеризуются более сложным профилем. Эта особенность обуславливает необходимость повышения механических свойств керамических элементов эндопротезов. Следует учитывать, что более высокие прочностные свойства керамических эндопротезов необходимы в первую очередь для молодых пациентов, проявляющих высокую двигательную активность.

В ходе проведенных исследований была выявлена роль механизмов стабилизации  $ZrO_2$ -компонента в формировании механических свойств алюмоциркониевой керамики. Разработанные при выполнении диссертационной работы материалы на основе диоксида циркония, упрочненного оксидом алюминия, характеризуются высокой стойкостью к низкотемпературной деградации и могут быть использованы для изготовления изделий, длительное время эксплуатирующихся в среде со 100 %-ной влажностью.

На основании проведенных исследований разработан новый керамический материал, состоящий из алюмооксидной матрицы, упрочненной смесью  $ZrO_2$ , легированного 3 мол. % оксида иттрия и нелегированного  $ZrO_2$ , синтезированного методом осаждения. Керамика, сформированная в процессе свободного спекания, характеризуется высоким комплексом механических свойств и стойкостью к низкотемпературной деградации (прочность на изгиб после свободного спекания –  $850 \pm 60$  МПа, трещиностойкость, измеренная методом  $SEVNB - 5,6$  МПа $\cdot\sqrt{м}$ ).

Следует подчеркнуть, что при выполнении большей части исследований была использована технология свободного спекания. По результатам рентгеновской компьютерной томографии установлено, что, несмотря на применение холодного изостатического прессования, в структуре компактов присутствуют поры как сферической, так и клиновидной морфологии (рисунок 5.1). Технологические дефекты этого типа не могут быть легко устранены методом свободного спекания при сохранении мелкозернистой структуры материала. Эффективным технологическим решением, способствующим устранению пористости при сохранении мелкозернистой структуры, является горячее изостатическое прессование.

На сегодняшний день известно несколько способов горячего изостатического прессования (ГИП) [322–324]. Метод газостатирования аргоном без применения оболочки [324] позволяет получать изделия сложной формы с высокой точностью геометрических размеров, что особенно важно при производстве эндопротезов тазобедренного и коленного суставов. Прессуемые таким образом образцы должны быть предварительно механически обработаны с требуемой точностью и спечены по технологии свободного спекания до отсутствия открытой и сквозной

пористости при сохранении мелкозернистой структуры [325–327]. По сравнению с другими способами спекания технология ГИП позволяет сохранить мелкозернистую структуру материала за счет уменьшения времени высокотемпературного воздействия. Закрытая пористость устраняется при сочетании процессов нагрева и всестороннего сжатия материала. Результатом этих изменений является повышение плотности керамики до значений, близких к теоретическим [328]. Таким образом, для получения максимального эффекта от применения технологии ГИП необходимо разработать режимы предварительного спекания керамических заготовок в свободном состоянии, обеспечивающие в итоге получение высокоплотной мелкозернистой керамики.

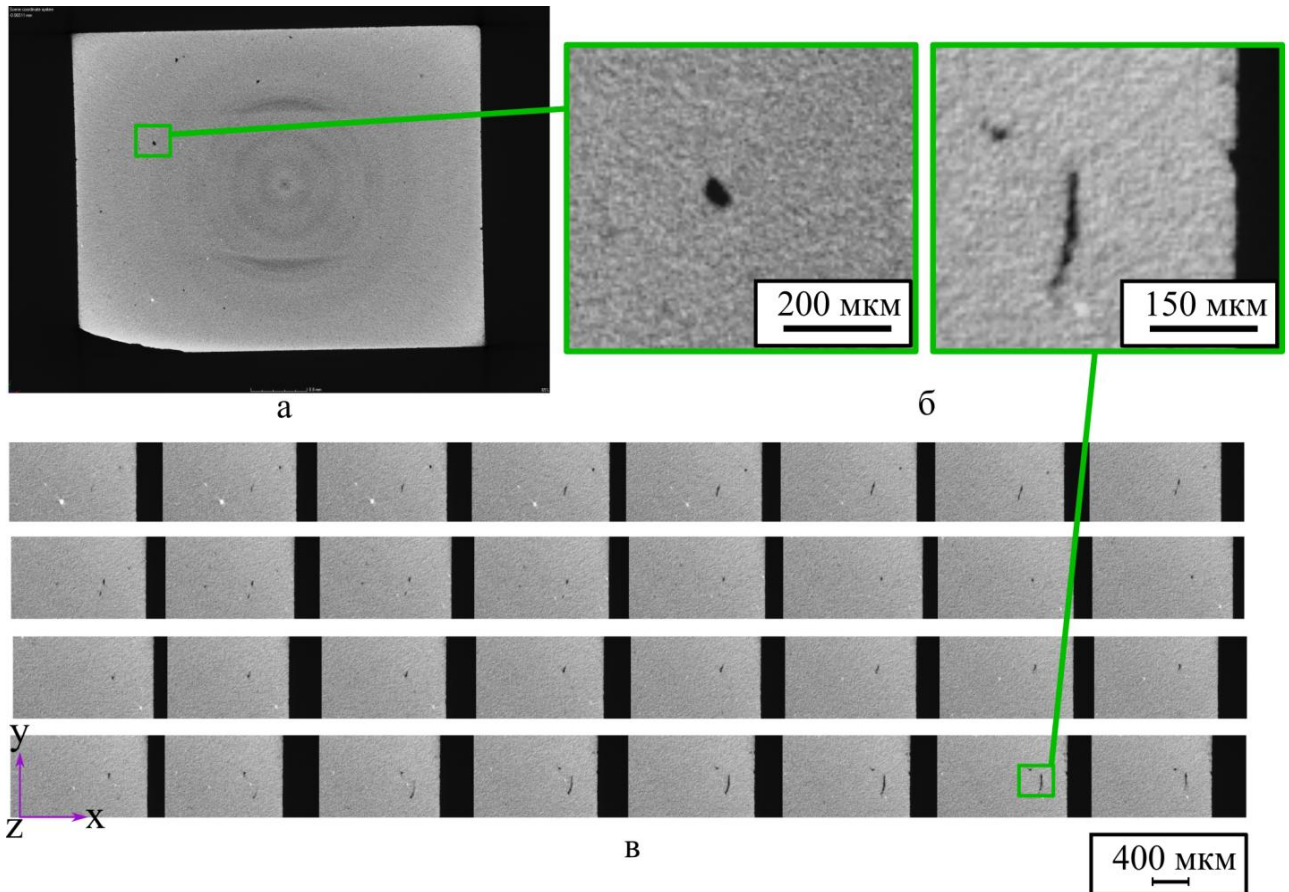


Рисунок 5.1 – 2D-реконструкция структуры компакта, проведенная методом рентгеновской компьютерной томографии, а – общий вид среза, б – увеличенные изображения пор различной морфологии, в – изображения срезов, характеризующие протяженность технологического дефекта (смещение по оси  $Z = 3 \text{ мкм}$ )

По результатам проведенных исследований был разработан режим предва-



рительного свободного спекания керамических заготовок, обеспечивающий выполнение указанных выше требований. Подробные результаты исследований отражены в работе [329]. Горячее изостатическое прессование проводили в среде аргона при температуре 1450 °C и давлении 100 МПа. На рисунке 5.2 показана макроструктура образцов, полученных по технологии свободного спекания, а также свободного спекания с последующим ГИП.

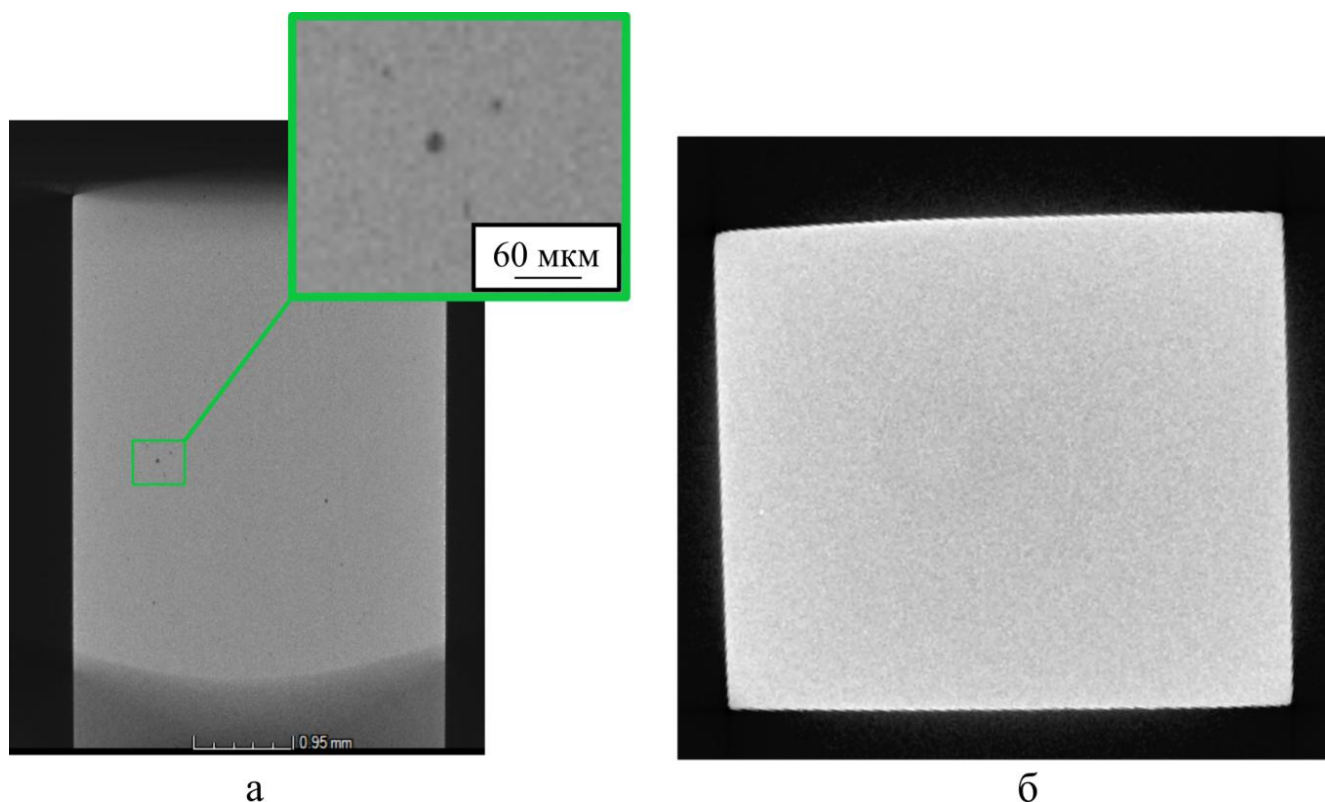


Рисунок 5.2 – 2D-реконструкция структуры спеченной керамики. а – свободное спекание 1520 °C в течение 5 часов, б – свободное спекание 1500 °C в течение 1 часа + ГИП (1450 °C, 100 МПа, 1 час)

Макроструктуру экспериментальных материалов оценивали на основании 3D- и 2D-реконструкции сигналов, полученных при сканировании объема образцов методом рентгеновской компьютерной томографии. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии в объеме материалов, полученных по технологии ГИП, крупных дефектов. Рост относительной плотности материала с 96 до 99 % (по сравнению с теоретической) дополнительно свидетельствует об устранении большей части технологических дефектов, в том числе и микропор. Применение

технологии ГИП способствует почти двукратному повышению предела прочности керамики (среднее значение прочности керамики, испытанной в лабораторных условиях, составляет  $1590 \pm 40$  МПа).

С использованием керамического материала, характеризующегося высоким комплексом механических свойств, была разработана конструкция нового поколения эндопротеза коленного сустава и обоснована технология его изготовления. Технология производства биокерамики включает следующие стадии; диспергирование и смешивание компонентов в бисерной мельнице; гранулирование суспензии методом распылительной сушки; предварительное формообразование заготовок методом холодного изостатического прессования; механическая обработка компакта для придания ему требуемой геометрии с использованием станков с числовым программным управлением; предварительное свободное спекание керамики; конечное горячее изостатическое прессование.

Керамика, изготовленная в заводских условиях, характеризуется следующим уровнем механических свойств: предел прочности – 1400–1690 МПа, микротвердость по Виккерсу не менее 1600  $HV_{0.5}$  и трещиностойкость в диапазоне 6,6–8,7 МПа $\cdot\sqrt{м}$ . Патент на полезную модель (*RU189195U1*) приведен в приложении В. Разработанный материал и технология его получения прошли приемочные испытания в АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» и используются предприятием для освоения серийного производства элементов коленного сустава. Акт внедрения результатов исследований в промышленное производство приведен в приложении Г.

## **5.2 Применение результатов диссертационной работы в машиностроительном производстве**

### **5.2.1 Повышение износостойкости рабочих поверхностей штоков плунжерных насосов**

Штоки плунжерных насосов эксплуатируются в контакте с агрессивной жидкостью (минерализованная вода), в которой возможно присутствие абразив-

ных частиц. Указанные условия способствуют интенсивному изнашиванию и коррозии рабочих поверхностей стальных плунжеров, что приводит к необходимости частой замены отработавших плунжеров. Решением данной проблемы может являться формирование коррозионно- и износостойких покрытий на поверхности плунжеров. Керамические и металлокерамические материалы характеризуются высокой твердостью, а также коррозионной стойкостью в минерализованной воде. При реализации многих методов нанесения керамических покрытий предполагается применение суспензий порошков. К числу факторов, обеспечивающих комплекс механических и коррозионных свойств керамических покрытий, относятся дисперсность порошков, гомогенность их распределения, а также седиментационная и агрегативная устойчивость суспензий.

При выполнении диссертационной работы были предложены способы и режимы диспергирования суспензий, обеспечивающие однородность распределения компонентов и высокую стабильность суспензий. Режимы диспергирования были применены для получения керамических и металлокерамических покрытий на рабочих поверхностях штоков плунжерных насосов. Испытания поверхностно упрочненных плунжеров проводились в компаниях ООО «Гло-Бел лаб» и АО «Геологика».

Оценка эффективности поверхностного упрочнения плунжеров насосов марки ЛН-400-200 выполнена на производственной базе АО «Геологика». Для проведения испытаний была подготовлена партия из восьми плунжеров, изготовленных из стали 12X18H10T, на поверхности которых были сформированы упрочняющие покрытия. Результаты испытаний, проведенных в воде с минерализацией 300 г/л при давлении рабочей жидкости до 40 МПа, свидетельствуют об отсутствии видимых следов износа и коррозионных повреждений на поверхности плунжеров с покрытием по сравнению с деталями, изготовленными из термообработанной стали 95X18. Предприятием изготовлено и реализовано 7 плунжерных насосов, укомплектованных поверхностно упрочненными плунжерами. Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы приведен в приложении Д.

Дополнительно испытания насосов с поверхностно упрочненными плунжерами были проведены на производственной площадке ООО «Гло-Бел лаб». Условия эксплуатации оборудования предполагали перекачивание жидкости с коррозионной активностью, соответствующей водному раствору хлорида натрия (100 г/л) при давлении до 100 МПа. Испытывали партию поверхностно упрочненных плунжеров из стали 12Х18Н10Т. Установлено, что коррозионная стойкость и износостойкость упрочненных плунжеров в 5 раз превосходят аналогичные показатели для штоков, изготовленных из хромоникелевой стали. Предприятием изготовлено и реализовано 10 насосов, укомплектованных плунжерами с покрытиями. Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы приведен в приложении Е.

### **5.2.2 Применение результатов исследований для разработки режущей керамики**

Развитие машиностроительного производства привело к расширению задач, связанных с изготовлением изделий из труднообрабатываемых материалов. Возникла необходимость повышения качества инструментальных материалов, к которым относятся и керамические материалы.

Для изготовления режущего инструмента обычно используют композиты на основе оксида алюминия, упрочненного второй фазой. В качестве одного из перспективных упрочняющих компонентов алюмооксидной режущей керамики рассматривают карбонитрид титана [330, 331]. Присутствие данной фазы в композите, как и диоксида циркония, способствует повышению прочности и трещиностойкости керамики. Кроме того, карбонитрид титана характеризуется высокой твердостью и, как следствие, износостойкостью. Комплекс механических свойств такого рода керамики обеспечивает высокую скорость резания изготовленного из нее инструмента (свыше 300 м/мин) при обработке сталей в закаленном состоянии (твердость до 50–55 HRC). Следует подчеркнуть, что производство таких композиционных материалов представляет собой сложный технологический процесс.

В рамках проекта «Разработка передовых керамических материалов для импортозамещающего производства сменных многогранных режущих пластин» при поддержке программы по формированию принципиально новых рынков и созданию условий для глобального технологического лидерства России к 2035 году «Национальная технологическая инициатива» с участием автора представленной диссертации были разработаны керамические композиционные материалы на основе  $Al_2O_3$  и  $TiCN$ , обладающие высокими показателями прочности, трещиностойкости, твердости и износостойкости.

При разработке режущей керамики учитывались технологические решения, обоснованные в диссертационной работе. Особое внимание было уделено стадии диспергирования материала. Для получения высокодисперсных порошковых смесей с равномерно распределенными составляющими применяли измельчители шарового и атриторного типа, в том числе бисерную мельницу. Используя описанные в предыдущих разделах подходы к процессу грануляции, операции предварительного осевого и окончательного изостатического прессования, а также процесса свободного спекания, были получены плотные керамические материалы с комплексом высоких механических характеристик. Достоинством отмеченных решений является отсутствие дополнительных технологических операций, что позволяет снизить себестоимость готовых изделий. На керамические материалы, разработанные с участием автора диссертации, получены патенты (приложение Ж и З). Результаты исследований могут быть использованы в инструментальной промышленности при производстве сменных многогранных режущих пластин.

### **5.3 Применение результатов работы в учебном процессе**

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при чтении лекций и выполнении лабораторных работ в курсах «Физические методы исследования материалов», «Физические и механические свойства материалов» и «Наноструктурированные керамические материа-

лы». Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе приведен в приложении И.

На примере анализируемых в работе материалов студенты знакомятся с процессами подготовки порошковых смесей, прессования заготовок и последующего спекания изделий, изучают структуру, проводят качественный и количественный фазовый анализ керамик различного состава. При выполнении лабораторных работ студенты определяют плотность и пористость образцов, описывают термогравиметрические и тепловые эффекты, сопровождающие структурные преобразования при термическом воздействии на материалы.

### Выводы по 5 главе

1. При выполнении диссертационной работы разработаны составы алюмоциркониевых керамических материалов и предложена промышленная технология изготовления керамики биомедицинского назначения. Результаты исследований внедрены в производство элементов эндопротезов тазобедренных суставов на предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС».

2. Новый керамический композиционный биоматериал и технология его изготовления защищены патентом *RU189195U1*. Керамика, изготовленная в заводских условиях, характеризуется комплексом высоких механических свойств (предел прочности – 1400–1690 МПа, микротвердость по Виккерсу не менее 1600  $HV_{0,5}$ , трещиностойкость – 6,6–8,7 МПа· $\sqrt{м}$ ). Уровень свойств разработанной керамики позволяет использовать ее при изготовлении высоконагруженных элементов эндопротезов коленного сустава. Материал и технология его получения прошли приемочные испытания в АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» и используются предприятием для освоения производства элементов коленного сустава.

3. Обоснованные в работе режимы диспергирования суспензий применены для получения керамических и металлокерамических покрытий на рабочих поверхностях штоков плунжерных насосов. Результаты промышленных испытаний, проведенных в АО «Геологика» и ООО «Гло-Бел лаб», свидетельствуют о более

высокой коррозионной стойкости и износостойкости поверхностно-упрочненных штоков плунжеров по сравнению с плунжерами, изготовленными из сталей 95X18 и 12X18Н10Т. Предприятиями изготовлены и реализованы партии насосов, укомплектованных плунжерами с защитными покрытиями.

4. Обоснованные в работе технологические решения, обеспечивающие получение высокопрочной керамики, использованы при разработке составов и технологии изготовления режущей керамики на основе оксида алюминия, упрочненного карбонитридом титана. Получены патенты на изобретения *RU2707216C1* и *RU2741032C1*.

5. Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете в курсах «Физические методы исследования материалов», «Физические и механические свойства материалов» и «Наноструктурированные керамические материалы».

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении диссертационной работы исследованы порошки диоксида циркония, синтезированные методом осаждения, а также спеченные алюмоциркониевые керамические материалы. Выявлены факторы, определяющие фазовый состав порошка нелегированного  $ZrO_2$  при термической обработке цирконийсодержащих предшественников, полученных методом осаждения из растворов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . Особое внимание уделено анализу влияния изопропилового спирта, используемого на стадии отмывки продуктов осаждения, на фазовый состав и дисперсность  $ZrO_2$ -порошков. Изучены особенности микроструктуры, фазовый состав, а также механические свойства алюмоциркониевых керамических материалов, полученных с использованием порошков диоксида циркония (10 – 20 об. %), стабилизированного различными способами. Исследовано влияние гидротермальной обработки на фазовый состав и механические свойства алюмоциркониевой керамики ( $Al_2O_3 - ZrO_2$ ) с диоксидом циркония, стабилизированным 3 мол. %  $Y_2O_3$  (при содержании  $Al_2O_3$  в диапазоне от 0 до 85 об. %).

Анализ результатов проведенных исследований позволяет сформулировать следующие выводы.

1. Использование этилового или изопропилового спиртов для обработки продуктов осаждения из 1 М водных растворов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  является фактором, способствующим снижению размеров агрегатов порошков  $D_{50}$  и  $D_{90} \sim$  на 50 % по сравнению с обработкой водой и не оказывающим влияния на морфологию и размер частиц. Применение водно-спиртовых растворов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  для синтеза частиц  $ZrO_2$  методом осаждения позволяет получать порошки с размерами агрегатов на 60 % меньше, чем при осаждении из водных растворов.

2. В порошках  $ZrO_2$ , синтезированных в процессе термической обработки при 450 °С осадков, полученных методом осаждения из 1 М растворов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  с использованием этилового или изопропилового спиртов, содержится от 60 до 75 об. % моноклинного диоксида циркония. Содержание фазы  $m-ZrO_2$  в порошках, отмываемых только водой, составляет 20 об. %, этиловым спиртом



– 65 об. %, изопропиловым спиртом – 60 об. %. Предварительная отмывка продуктов осаждения водой и конечная – изопропиловым спиртом в сочетании с ультразвуковой обработкой приводит к повышению содержания фазы  $m\text{-ZrO}_2$  до 70 об. %.

3. Фазовый состав порошков диоксида циркония, характеризующихся высокой агрегацией синтезированных частиц, преимущественно представлен тетрагональной модификацией  $ZrO_2$ -соединения. Образцы с высоким содержанием  $t\text{-ZrO}_2$  (80 – 95 об. %) формируются в процессах синтеза по следующим режимам:

- прямое осаждение из 2,5 М водных растворов с отмывкой осадка изопропиловым спиртом, термическая обработка при 450 °С;

- прямое осаждение из 1 М водного раствора без отмывки или с отмывкой осадков водой, термическая обработка при 450 °С;

- термическое разложение  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ -соединения, термическая обработка при 450 °С.

4. Преобразования неравновесной фазы  $t\text{-ZrO}_2$  в  $m\text{-ZrO}_2$  развиваются на этапе снижения температуры при термической обработке осадков. При охлаждении осадков, отмывтых изопропиловым спиртом и нагретых в воздушной атмосфере до 450 °С и 600 °С, тетрагонально-моноклинное полиморфное превращение начинается в диапазоне температур 50–25 °С и 175–150 °С соответственно. Результатом увеличения температуры нагрева осадков до 1300 °С в воздушной атмосфере является увеличение температуры  $t \rightarrow m$  превращения до 890 °С. Повышение скорости охлаждения до 50 °С/мин образцов, нагретых предварительно до 450 °С, приводит к ~ 20 %-ному снижению содержания фазы  $m\text{-ZrO}_2$  в синтезированных порошках независимо от среды, применявшейся для отмывки осадков.

5. Введение соединения  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в смесь порошков  $m\text{-ZrO}_2$  и  $\alpha\text{-Al}_2O_3$  на этапе ее диспергирования приводит к формированию в структуре спеченной керамики пластинчатых кристаллов гексаалюмината церия ( $CeAl_{11}O_{18}$ ). Образование химического соединения  $CeAl_{11}O_{18}$  обусловлено недостатком кислорода при свободном спекании алюмоциркониевых компактов в воздушной атмосфере.

6. При увеличении в спеченной алюмоциркониевой керамике количества

высокодисперсного диоксида циркония (не содержащего оксидов-стабилизаторов и полученного методом осаждения из 1 М водных растворов оксихлорида циркония с отмывкой осадка изопропиловым спиртом) с 10 до 20 об. % доля метастабильной фазы  $t\text{-ZrO}_2$  снижается с 6 до 2 об. %. Присутствие в структуре алюмоциркониевой керамики, полученной свободным спеканием, микроскоплений  $ZrO_2$ -составляющей является одним из факторов, оказывающих отрицательное влияние на сохранение фазы  $t\text{-ZrO}_2$ . Наиболее высокие значения предела прочности и критического коэффициента интенсивности напряжений зафиксированы при исследовании материала, содержащего 10 об. %  $ZrO_2$ . Совокупное влияние мелкозернистой структуры и метастабильной тетрагональной модификации диоксида циркония, способствует повышению предела прочности керамики в 1,8 раза и трещиностойкости на 30 % по сравнению с алюмооксидной керамикой.

7. С использованием технологии холодного изостатического прессования порошков, гранулированных распылительной сушкой, и последующего свободного спекания компактов получен керамический материал на основе оксида алюминия, упрочненного 15 об. % диоксида циркония, характеризующийся комплексом высоких механических свойств (прочность при изгибе – 820 МПа; критический коэффициент интенсивности напряжений –  $5,4 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$  (по методу *SEVNB*), микротвердость – 1900  $\text{HV}_{0,5}$ ). Высокие показатели механических свойств материала обеспечиваются формированием в нем субмикроструктурной зеренной структуры и присутствием 10,5 об. % метастабильной фазы  $t\text{-ZrO}_2$ . Сохранение в структуре алюмоциркониевой керамики тетрагонального диоксида циркония обусловлено влиянием алюмооксидной матрицы и легированием  $ZrO_2$ -составляющей 2 мол. % диоксида церия.

8. На основании анализа процесса низкотемпературной деградации  $Al_2O_3$ – $3Y\text{-ZrO}_2$ -керамик, содержащих 20–85 об. %  $Al_2O_3$ , показано, что материалы такого типа характеризуются высокой стабильностью фазового состава в условиях воздействия водяного пара. Это позволяет рекомендовать их для использования в области биомедицины для изготовления эндопротезов коленного и тазобедренного суставов.

9. С учетом результатов проведенных исследований разработаны керамические материалы биомедицинского назначения, характеризующиеся высоким комплексом механических свойств. Получен патент на новый керамический материал на основе оксидов алюминия и циркония (патент *RU189195U1*), в котором реализован комбинированный механизм упрочнения. Разработанные при выполнении диссертации материалы и технологии изготовления изделий используются акционерным обществом «НЭВЗ-КЕРАМИКС» при производстве эндопротезов тазобедренных и коленных суставов.

10. Технологические решения, обоснованные при выполнении диссертационной работы и обеспечивающие получение высокопрочной керамики, опробованы при изготовлении поверхностно-упрочненных штоков плунжерных насосов в АО «Геологика» и ООО «Гло-Бел лаб». Результаты проведенных исследований используются при реализации учебного процесса в Новосибирском государственном техническом университете. С учетом найденных в работе решений получены патенты Российской Федерации на состав и технологию изготовления режущей керамики на основе оксида алюминия, упрочненного карбонитридом титана (*RU2707216C1* и *RU2741032C1*).

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

Представленные в диссертационной работе результаты исследований позволяют рекомендовать разработанные материалы для изготовления изделий, эксплуатирующихся в тяжелых условиях внешнего нагружения. Перспективным направлением развития темы диссертационного исследования является разработка керамик на основе  $ZrO_2$  с градиентной структурой. Предполагается, что изменение «трансформируемости» тетрагональной фазы в направлении от поверхности вглубь материала позволит получать керамические изделия с благоприятным сочетанием механических характеристик. Также следует отметить, что разработка способов аддитивного производства материалов на основе диоксида циркония и развитие исследований в данной области позволят в будущем получать высокопрочные керамические изделия сложных форм.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

**TZP** – («*tetragonal zirconia polycrystal*») сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее поликристаллическую керамику на основе тетрагонального диоксида циркония;

**Y-TZP** – поликристаллическая керамика на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия;

**Ce-TZP** – поликристаллическая керамика на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного диоксидом церия;

**ZTA** – («*zirconia toughened alumina*») сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее керамику на основе оксида алюминия, упрочненного диоксидом циркония;

**ATZ** – («*alumina toughened zirconia*») сокращение общепринятое в зарубежной научной литературе, обозначающее керамику на основе диоксида циркония, упрочненного оксидом алюминия;

**3Y-ZrO<sub>2</sub>** – диоксид циркония легированный 3 мол. % оксида иттрия;

**t-ZrO<sub>2</sub>** – фаза диоксида циркония с тетрагональной кристаллической решеткой;

**m-ZrO<sub>2</sub>** – фаза диоксида циркония с моноклинной кристаллической решеткой;

**c-ZrO<sub>2</sub>** – фаза диоксида циркония с кубической кристаллической решеткой;

**t→m** – фазовое превращение *t-ZrO<sub>2</sub>* в *m-ZrO<sub>2</sub>*;

**СТА** – синхронный термический анализ;

**ДТА-кривая** – кривая дифференциального термического анализа, показывающая проявление тепловых эффектов при нагреве/охлаждении образца;

**ТГ-кривая** – термогравиметрическая кривая, показывающая изменение массы образцом;

**ДТГ-кривая** – дифференциальная термогравиметрическая кривая, показывающая скорость изменения массы образцом;

**SEVNB** – («*single-edge V-notch beam*») метод оценки трещиностойкости керамических материалов, основанный на испытании балок с односторонними V-образными концентраторами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ceramics and ceramic coatings in orthopaedics* / B. J. McEntire, B. S. Bal, M. N. Rahaman, J. Chevalier, G. Pezzotti // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35, № 16. – P. 4327–4369.
2. *Basu, B. Advanced Structural Ceramics* / B. Basu, K. Balani // *Advanced Structural Ceramics*. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. – 508 p.
3. *Green, D.J. Transformation toughening of ceramics* / D. J. Green, R.H.J. Hannink, M. V. Swain. – CRC press, 1988. – 240 p.
4. *Shint, Y.S. Experimental evaluation of toughening mechanisms in alumina-zirconia composites* / Y.S. Shint, Y.W. Rhee, S.J.L. Kang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82, № 5. – P. 1229–1232.
5. *Becher, P.F. Advances in the design of toughened ceramics* / P.F. Becher // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 1991. – Vol. 99, № 1154. – P. 993–1001.
6. *Wang, J. Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics* / J. Wang, R. Stevens // *Journal of Materials science*. – 1989. – Vol. 24, № 10. – P. 3421–3440.
7. Современная оксидная керамика и области ее применения / Е. С. Лукин, Н.А.Макаров, А.И. Козлов, Н.А. Попова, А.Л. Кутейникова, Е. В. Ануфриева, М. А. Вартанян, И.А. Козлов, М.Н. Сафина, И.И. Нагаюк, Е. И. Горелик // *Конструкции из композиционных материалов*. – 2007. – №. 1. – С. 3-13.
8. Нанопорошки в технологии керамики специального назначения / Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Л. Т. Павлюкова, Е. В. Ануфриева, Н. А. Куликов, С. Н. Санникова // *Конструкции из композиционных материалов*. – 2017. – №. 4. – С. 46-51.
9. Третьяков, Ю. Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем / Ю. Д. Третьяков // *Соросовский образовательный журнал*. – 1998. – № 6. – С. 53–59.
10. Керамические материалы на основе диоксида циркония / А. О. Жигачев, Ю. И. Головин, А. В. Умрихин, В. В. Коренков, А. И. Тюрин, В. В. Родаев, Т. А. Дьячек // М.: Техносфера, 2018. – 358 с.
11. *Garvie, R. C. Ceramic steel?* / R. C. Garvie, R. H. Hannink, R. T. Pascoe //

*Nature*. – 1975. – Vol. 258, № 5537. – P. 703–704.

12. King, A. G. *Stress Relief Mechanisms in Magnesia- and Yttria-Stabilized Zirconia* / A.G. King, P.J. Yavorsky // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1968. – Vol. 51, № 1. – P. 38–42.

13. Geller, R. F. *Effects of some oxide additions on the thermal length changes of zirconia* / R. F. Geller, P. J. Yavorsky // *J. Research Natl. Bur. Standards*. – 1945. – Vol. 35, №. 1. – P. 87-110.

14. Lange, F. F. *Transformation toughening – Part 3 Experimental observations in the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  system* / F. F. Lange // *Journal of Materials Science*. – 1982. – Vol. 17, № 1. – P. 240–246.

15. Lange, F. F. *Transformation toughening – Part 4 Fabrication, fracture toughness and strength of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  composites* / F. F. Lange // *Journal of Materials Science*. – 1982. – Vol. 17. – P. 247–254.

16. Lange, F. F. *Transformation toughening – Part 5 Effect of temperature and alloy on fracture toughness* / F. F. Lange // *Journal of Materials Science*. – 1982. – Vol. 17, № 1. – P. 255–263.

17. McMeeking, R. M. *Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials* / R. M. McMeeking, A. G. Evans // *Journal of Materials Science*. – 1982. – Vol. 65, № 5. – P. 242–246.

18. *Stability of Tetragonal  $ZrO_2$  Particles in Ceramic Matrices* / A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Ruhle // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1982. – Vol. 65, № 12. – P. 642–650.

19. Claussen, N. *Fracture Toughness of  $Al_2O_3$  with an Unstabilized  $ZrO_2$  Dispersed Phase* / N. Claussen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1976. – Vol. 59, № 1–2. – P. 49–51.

20. *Influence of  $ZrO_2$  Grain Size and Content on the Transformation Response in the  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  (12 mol%  $CeO_2$ ) System* / P. F. Becher, K. B. Alexander, A. Bleier, S. B. Waters, W. H. Warwick, // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – Vol. 76, № 3. – P. 657–663.

21. Swain, M. V. *Grain-size dependence of toughness and transformability of 2 mol % Y-TZP ceramics* / M. V. Swain // *Journal of materials science letters*. 1986. – Vol. 5, № 11. – P. 1159–1162.

22. Gupta, T. K. *Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase* / T. K. Gupta, F. F. Lange, J. H. Bechtold // *Journal of Materials Science*. – 1978. – Vol. 13, № 7. – P. 1464–1470.
23. Tsukuma, K. *Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO<sub>2</sub>-stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals (Ce-TZP)* / K. Tsukuma, M. Shimada // *Journal of materials science*. – 1985. – Vol. 20, № 4. – P. 1178–1184.
24. Lange, F.F. *Transformation toughening – Part 1 Size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations* / F. F. Lange // *Journal of Materials Science*. – 1982. – Vol. 17, № 1. – P. 225–234.
25. Lange, F.F. *Transformation toughening – Part 2 Contribution to fracture toughness* / F. F. Lange // *Journal of Materials Science*. – 1982. – Vol. 17, № 1. – P. 235–239.
26. *Kyocera global. Material properties of the Bioceram AZUL*. [электронный ресурс]. – URL: <https://global.kyocera.com/prdct/medical/technology/bioceram/material.html>. (дата обращения 20.02.2021).
27. *Ceramtec* [электронный ресурс]. – URL: [https://www.ceramtec.com/files/mt\\_bioloX\\_forte\\_delta\\_comparison\\_en.pdf](https://www.ceramtec.com/files/mt_bioloX_forte_delta_comparison_en.pdf). (дата обращения 20.02.2021).
28. *Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement* / S. M. Kurtz, S. Kocagöz, C. Arnholt, R. Huet, M. Ueno, W. L. Walter // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2014. – Vol. 31. – P. 107–116.
29. *Nanostructured zirconia-based ceramics and composites in dentistry: A state-of-the-art review* / A. Arena, F. Prete, E. Rambaldi, M. C. Bignozzi, C. Monaco, A. Di Fiore, J. Chevalier // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9, № 10. – P. 1–14.
30. *Metoxit* [электронный ресурс]. – URL: <https://bio-hip.com> (дата обращения 20.02.2021).
31. *Saint-Gobain* [электронный ресурс]. – URL: <https://www.zirpro.com> (дата обращения 20.02.2021).
32. *Coorstek* [электронный ресурс]. – URL: <https://www.coorstek.com/> (дата обращения 20.02.2021).
33. *Dynamic Ceramics* [электронный ресурс]. – URL: <http://www.dynamic->

*ceramics.com/* (дата обращения 20.02.2021).

34. *Superior Technical Ceramics* [электронный ресурс]. – URL: <https://www.ceramics.net/> (дата обращения 20.02.2021).

35. *Tosoh* [электронный ресурс]. – URL: <https://www.tosoh.com/> (дата обращения 20.02.2021).

36. *Kobayashi, K. Phase change and mechanical properties of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid electrolyte after ageing / K.Kobayashi, H. Kuwajima, T. Masaki // Solid State Ionics. 1981. Vol. 3–4, P. 489–493.*

37. *The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends / J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, D. R. Clarke // Journal of the American Ceramic Society. 2009. – Vol. 92, № 9. – P. 1901–1920.*

38. *Lange, F. F. Degradation During Aging of Transformation-Toughened  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Materials at 250°C / F. F. Lange, G. L. Dunlop, B. I. Davis // Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – Vol. 69, № 3. – P. 237–240.*

39. *Role of  $H_2O$  on the degradation process of Y-TZP / M.Yoshimura, T. Noma, K. Kawabata, S. Sōmiya // Journal of Materials Science Letters. – 1987. – Vol. 6, № 4. – P. 465–467.*

40. *Porter, D. L. Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ) / D.L.Porter, A.H.Heuer // Journal of the American Ceramic Society. – 1977. – Vol. 60, № 3–4. – P. 183–184.*

41. *Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia / T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Cadoff, B. R. Rossing // Journal of Materials Science. – 1977. – Vol. 12, № 12. – P. 2421–2426.*

42. *Tsukuma, K. Mechanical properties and thermal stability of  $CeO_2$  containing tetragonal zirconia polycrystals / K. Tsukuma // American Ceramic Society Bulletin. – 1986. – Vol. 65. – №. 10. – P. 1386-1389.*

43. *Duh, J.G. Developments in highly toughened  $CeO_2$ - $Y_2O_3$ - $ZrO_2$  ceramic system / J.G.Duh, J.U.Wan // Journal of materials science. – 1992. – Vol. 27, № 22. – P. 6197–6203.*

44. *Transformation Toughening: An Overview / A. H.Heuer, F. F. Lange, M. V.Swain, A. G.Evans // Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – Vol. 69, № 3. – P. 1–4.*



45. Gogotsi, G.A. *Fracture resistance of ceramics: Base diagram and R-line* / G.A. Gogotsi // *Strength of materials*. – 2006. – Vol. 38, № 3. – P. 261–270.
46. Wachtman, J.B. *Mechanical properties of ceramics* / J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson. – New York: John Wiley & Sons, 2009. – 479 p.
47. *Continuum theory of dilatant transformation toughening in ceramics* / B. Budiansky, J. W. Hutchinson, J. C. Lambropoulos // *International Journal of Solids and Structures*. – 1983. – Vol. 19, № 4. – P. 337–355.
48. Chen, I.-W. *Model of Transformation Toughening in Brittle Materials* / I.-W. Chen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – Vol. 74, № 10. – P. 2564–2572.
49. Porter, D.L. *Transformation-toughening in partially-stabilized zirconia (PSZ)* / D.L. Porter, A.G. Evans, A.H. Heuer // *Acta Metall.* – 1979. – Vol. 27, № 10. – P. 1649–1654.
50. Swain, M. V. *Strength Limitations of Transformation-Toughened Zirconia Alloys* / M. V. Swain, L.R.F. Rose // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1986. – Vol. 69, № 7. – P. 511–518.
51. Abriata, J. P. *The O– Zr (oxygen-zirconium) system* / J. P. Abriata, J. Garces, R. Versaci // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1986. – Vol. 7. – №. 2. – P. 116–124
52. *Phase diagram of the O-Zr binary system: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials Lazar Rokhlin* / T. Dobatkina, N. Kolchugina, O. Dovbenko // *Materials Science International Team M* [электронный ресурс]. – URL: [https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_010853\\_01\\_full\\_LnkDia1](https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_010853_01_full_LnkDia1) (дата обращения 26.02.2021)
53. Bansal, G. K. *On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO<sub>2</sub>)-I. Metallographic evidence* / G. K. Bansal, A. H. Heuer // *Acta Metallurgica*. – 1972. – Vol. 20, № 11. – P. 1281–1289.
54. *High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline zirconia* / P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, T. Le Bihan // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62. – №. 13. – P. 8731.
55. Han, Y. *Surface science studies on the zirconia-based model catalysts* / Y. Han, J. Zhu // *Topics in Catalysis*. – 2013. – Vol. 56, № 15–17. – P. 1525–1541.

56. Hannink, R.H.J. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics / R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – Vol. 83, № 3. – P. 461–487.
57. Michel, D. Fracture of metastable tetragonal zirconia crystals / D. Michel, L. Mazerolles, M. P. Y. Jorba // *Journal of Materials Science*. – 1983. – Vol. 18, № 9. – P. 2618–2628.
58. Brugh, D.J. Fourier transform microwave spectroscopy of jet-cooled  $ZrO_2$  produced by laser vaporization / D.J. Brugh, R.D. Suenram, W.J. Stevens // *The Journal of chemical physics*. – 1999. – Vol. 111, № 8. – P. 3526–3535.
59. Tartaj, J. Two-stage sintering of nanosize pure zirconia / J. Tartaj, P. Tartaj // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 92 P. 103–106.
60. Ultrafine-Grained Dense Monoclinic and Tetragonal Zirconia / G. Skandan, H. Hahn, M. Roddy, W. R. Cannon // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1994. – Vol. 77, № 7. – P. 1706–1710.
61. Oxygen diffusion in ultrafine grained monoclinic  $ZrO_2$  / U. Brossmann, R. Würschum, U. Södervall, H. E. Schaefer // *Journal of Applied Physics*. – 1999. – Vol. 85, № 11. – P. 7646–7654.
62. In Situ Observation of Zirconia Particles at 1200 °C by High-Resolution Electron Microscopy / M. Kusunoki, K. Yonemitsu, Y. Sasaki, Y. Kubo // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – Vol. 76, № 3. – P. 763–765.
63. Estimation of diffusion coefficients for zirconia / M. Kusunoki, K. Yonemitsu, Y. Sasaki, Y. Ikuhara, Y. Kubo // *Ceramic Transactions*. – 1994. – Vol. 44. – P. 455–464.
64. Boniecki, M. Effect of cation doping on lattice and grain boundary diffusion in superplastic yttria-stabilized tetragonal zirconia / M. Boniecki, Y. Natanzon, Z. Łodziana // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 30, № 3. – P. 657–668.
65. Cation diffusion in yttria-zirconia by molecular dynamics / R. L. González-Romero, J. J. Meléndez, D. Gómez-García, F. L. Cumbreira, A. Domínguez-Rodríguez, F. Wakai // *Solid State Ionics*. – 2011. Vol. 204–205, № 1. – P. 1–6.
66. Rankin, J. In situ TEM sintering of nano-sized  $ZrO_2$  particles / J. Rankin, B. W. Sheldon // *Materials Science and Engineering: A*. – 1995. – Vol. 204, № 1–2. – P.

48–53.

67. Eichler, J. *Mechanical properties of monoclinic zirconia* / J. Eichler, U. Eisele, J. Rödel // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 87, № 7. – P. 1401–1403.

68. *Physical, microstructural, and thermomechanical properties of ZrO<sub>2</sub> single crystals* / R. P. Ingel, D. Lewis, B. A. Bender, R. W. Rice // *Advances in Ceramics. Washington: Science and technology of zirconia II*, 1984.

69. *Structural Properties of Zirconia Doped with Some Oxides* / H. A. Abbas, F. F. Hammad, A. K. Mohamed, Z. M. Hanafi, M. Kilo // *Diffusion-Fundamentals*. – 2008. – Vol. 8. – P. 7.1 – 7.8.

70. *Microstructure and phase composition of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials modified with MgO and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* / L. I. Podzorova, L. I. Shvorneva, A. A. Il'icheva, N. A. Alad'ev, O. I. Pen'kova // *Inorganic Materials*. – 2013. – Vol. 49, № 4. – P. 376–381.

71. Nettleship, I. *Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP) A Review* / I. Nettleship, R. Stevens // *International journal of high technology ceramics*. – 1987. – Vol. 3. – P. 1–32.

72. Theunissen, G.S.A.M. *Effect of dopants on the sintering behaviour and stability of tetragonal zirconia ceramics* / G.S.A.M. Theunissen, A.J.A. Winnubst, A. J. Burggraaf // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1992. – Vol. 9, № 4. – P. 251–263.

73. Промахов, В. Структурные и фазовые превращения в керамике на основе ZrO<sub>2</sub> при термических воздействиях / В. Промахов, С. Буйкова, С. Кульков // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения том*. – 2011. – Т. 4. – С. 11–16.

74. Zhu, H.Y. *CeO<sub>1.5</sub>-stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub>* / H.Y. Zhu // *Journal of materials science*. – 1994. – Vol. 29, № 16. – P. 4351–4356.

75. Porter, D. L. *Microstructural development in MgO-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ)* / D. L. Porter, A. H. Heuer // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1979. – Vol. 62, №. 5-6. – P. 298-305.

76. Анимица, И. Е., *Квазихимическое описание процессов дефектообразования в оксидах* : учеб. пособие / И. Е. Анимица, Н. А. Кочетова ; М-во науки и высш. образования Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. —

Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 102 с.

77. *Fabris, S. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only / S. Fabris, A. T. Paxton, M. W. Finnis // Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50, №. 20. – P. 5171-5178.*

78. *Tomaszewski, H., Godwod, K. Influence of oxygen partial pressure on the metastability of undoped zirconia dispersed in alumina matrix / H. Tomaszewski, K. Godwod // Journal of the European Ceramic Society. – 1995. – Vol. 15, №. 1. – P. 17-23.*

79. *Li, P. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-ray absorption study: I, Trivalent dopants / P. Li, I. W. Chen, J. E. Penner-Hahn // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – Vol. 77, №. 1. – P. 118-12*

80. *Li, P. Effect of dopants on zirconia stabilization – an X-ray absorption study: II, Tetravalent Dopants / P. Li, I. W. Chen, J. E. Penner-Hahn // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – Vol. 77, №. 5. – P. 1281–1288.*

81. *Doping behavior of  $Zr^{4+}$  ions in  $Zr^{4+}$ -doped  $TiO_2$  nanoparticles / J. Wang, Y. Yu, S. Li, L. Guo, E. Wang, Y. Cao // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117, №. 51. – P. 27120-27126.*

82. *Phase diagram for the quasibinary  $ZrO_2$ - $TiO_2$  system: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials / O. Fabrichnaya // Materials Science International Team M. [электронный ресурс]. – URL: [https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm\\_msi\\_r\\_10\\_013037\\_01\\_full\\_LnkDia0](https://materials.springer.com/msi/phase-diagram/docs/sm_msi_r_10_013037_01_full_LnkDia0) (дата обращения 01.03.2021).*

83. *Some crystallographic considerations on the novel orthorhombic  $ZrO_2$  stabilized with Ta doping / F. L. Cumbreira, G. Sponchia, A. Benedetti, P. Riello, J. M. Pérez-Mato, A. L. Ortiz // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, №. 9. – P. 10362-10366.*

84. *Macauley, C. A. Phase equilibria in the  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$ - $TaO_{2.5}$  system at 1500° C / C. A. Macauley, A. N. Fernandez, C. G. Levi // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – Vol. 37, №. 15. – P. 4888-4901.*

85. *Pitek, F. M. Opportunities for TBCs in the  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$ - $TaO_{2.5}$  system / F. M. Pitek, C. G. Levi // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201, №. 12. – P. 6044-6050.*

86. *Kim, D. J. Phase stability and physical properties of cubic and tetragonal*

*ZrO<sub>2</sub> in the system ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / D. J. Kim, T. Y. Tien // Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – Vol. 74, №. 12. – P. 3061-3065.*

87. *An investigation on hot corrosion behavior of YSZ-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> salt at 1100 °C / M. H. Habibi, L. Wang, J. Liang, S. M. Guo // Corrosion science. – 2013. – Vol. 75. – P. 409-414.*

88. *Microstructure evolution of ZrO<sub>2</sub>-YbTaO<sub>4</sub> thermal barrier coatings / J. S. Van Sluytman, S. Krämer, V. K. Tolpygo, C. G. Levi // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 96. – P. 133-142.*

89. *Schaedler, T. A. Phase equilibria in the TiO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub>-ZrO<sub>2</sub> system / T. A. Schaedler, O. Fabrichnaya, C. G. Levi // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28, №. 13. – P. 2509-2520.*

90. Критический радиус включений диоксида циркония в эффекте трансформационного упрочнения керамик / Р. А. Филиппов, А. Б. Фрейдин, И. В. Хусайнова, Е. Вильчевская // Физическая мезомеханика. – 2014. – Т. 17, №. 2. – С. 55-64.

91. *Garvie, R. C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect / R. C. Garvie // The journal of physical chemistry. – 1965. – Vol. 69, №. 4. – P. 1238-1243.*

92. *Garvie, R. C. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals / R. C. Garvie // The Journal of Physical Chemistry. – 1978. – Vol. 82, №. 2. – P. 218-224.*

93. *Garvie, R. C. Mechanism and thermodynamics of the monoclinic-tetragonal transformations of zirconia / R. C. Garvie, S. K. Chan // Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 1988. – Vol. 34. – P. 95-101.*

94. *Synchrotron-related studies on the dynamic and structural aspects of zirconia synthesis for ceramic and catalytic applications / X. Turrillas, P. Barnes, D. Gascoigne, J. Z. Turner, S. L. Jones, C. J. Norman, C. F. Pygall, A. J. Dent // Radiation Physics and Chemistry. – 1995. – Vol. 45, №. 3. – P. 491-508*

95. *Calorimetric and high-resolution transmission electron microscopy study of nanocrystallization in zirconia gel / J. Málek, T. Mitsuhashi, J. Ramírez-Castellanos, Y. Matsui // Journal of materials research. – 1999. – Vol. 14, №. 5. – P. 1834-1843.*

96. *Gimblett, G. Thermal and related studies of some zirconia gels / G.*

Gimblett, A. A. Rahman, K. S. W. Sing // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 1980. – Vol. 30. – №. 1. – P. 51-64.

97. *Influence of starting precursors and synthesis methods on the physiochemical properties of zirconia* / T. R. Gaydhankar, R. K. Jha, M. D. Nikalje, K. J. Waghmare // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – Vol. 55. – P. 8-12.

98. *Crystal structure of pure ZrO<sub>2</sub> nanopowders* / D. G. Lamas, A. M. Rosso, M. S. Anzorena, A. Fernández, M. G. Bellino, M. D. Cabezas, N. E. Walsöe de Recaa, A. F. Craievich // *Scripta materialia*. – 2006. – Vol. 55, №. 6. – P. 553-556.

99. *Effect of the organic additions on crystal growth behavior of ZrO<sub>2</sub> nanocrystals prepared via sol–gel process* / W. Huang, J. Yang, X. Meng, Y. Cheng, C. Wang, B. Zou, Z. Khan, Z. Wang, X. Cao // *Chemical engineering journal*. – 2011. – Vol. 168, №. 3. – P. 1360-1368.

100. *Structural studies of phase transformations in ultrafine zirconia powders* / E. Bernstein, M. G. Blanchin, R. Ravelle-Chapuis, J. Rodriguez-Carvajal // *Journal of materials science*. – 1992. – Vol. 27, №. 23. – P. 6519-6524.

101. *Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol–gel methods* / J. A. Wang, M. A. Valenzuela, J. Salmones, A. Vázquez, A. Garcia-Ruiz, X. J. C. T. Bokhimi // *Catalysis today*. – 2001. – Vol. 68, №. 1-3. – P. 21-30.

102. *Drying effect on thermal behavior and structural modifications of hydrous zirconia gel* / G. Dell'Agli, G. Mascolo, M. C. Mascolo, C. Pagliuca // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91, №. 10. – P. 3375-3379.

103. *Factors determining the crystal phases of zirconia powders: a new outlook* / R. Srinivasan, C. R. Hubbard, O. B. Cavin, B. H. Davis // *Chemistry of materials*. – 1993. – Vol. 5. – №. 1. – P. 27-31.

104. *Industrial precipitation of zirconyl chloride: The effect of pH and solution concentration on calcination of zirconia* / G. A. Carter, M. Rowles, M. I. Ogden, R. D. Hart, C. E. Buckley // *Materials Chemistry and Physics*. – 2009. – Vol. 116, №. 2-3. – P. 607-614.

105. *Synthesis of bulk tetragonal zirconia without stabilizer: the role of precursor nanopowders* / I. G. Tredici, F. Maglia, M. Dapiaggi, G. Spinolo, U. Anselmi-Tamburini // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32,

№. 2. – P. 343-352.

106. *HRTEM study of nanocrystalline zirconia powders* / R. Nitsche, M. Rodewald, G. Skandan, H. Fuess, H. Hahn // *Nanostructured materials*. – 1996. – Vol. 7, №. 5. – P. 535-546.

107. *Effect of nanocrystallite morphology on the metastable tetragonal phase stabilization in zirconia* / S. Shukla, S. Seal, R. Vij, S. Bandyopadhyay, Z. Rahman // *Nano letters*. – 2002. – Vol. 2, №. 9. – P. 989-993.

108. *Suresh, A. Thermodynamics of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in fine and nanocrystalline yttria-stabilized zirconia powders* / A. Suresh, M. J. Mayo, W. D. Porter // *Journal of Materials Research*. – 2003. – Vol. 18, №. 12. – P. 2912-2921.

109. *Chen, C. W. An aqueous process for the production of fully dispersible t-ZrO<sub>2</sub> nanocrystals* / C. W. Chen, X. S. Yang, A. S. T. Chiang // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2009. – Vol. 40, №. 3. – P. 296-301.

110. *Surface enthalpy, enthalpy of water adsorption, and phase stability in nanocrystalline monoclinic zirconia* / A. V. Radha, O. Bomati-Miguel, S. V. Ushakov, A. Navrotsky, P. Tartaj // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 92, №. 1. – P. 133-140.

111. *Stichert, W. Influence of Crystallite Size on the Properties of Zirconia* / W. Stichert, F. Schüth // *Chemistry of materials*. – 1998. – Vol. 10, №. 7. – P. 2020-2026.

112. *Shukla, S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia* / S. Shukla, S. Seal // *International materials reviews*. – 2005. – Vol. 50, №. 1. – P. 45-64.

113. *Кульков, С. Н. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония* / С. Н. Кульков, С. П. Бужкова // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2, №. 1-2. – С. 119-132.

114. *Kirsch, B. L. Stabilization of isolated hydrous amorphous and tetragonal zirconia nanoparticles through the formation of a passivating alumina shell* / B. L. Kirsch, S. H. Tolbert // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – Vol. 13. – №. 4. – P. 281-288.

115. *Probing the effects of interfacial chemistry on the kinetics of phase transitions in amorphous and tetragonal zirconia nanocrystals* / B. L. Kirsch, A. E.

Riley, A. F. Gross, S. H. Tolbert // *Langmuir*. – 2004. – Vol. 20, №. 25. – P. 11247-11254.

116. Huang, H. J. *The phase formation and stability of tetragonal ZrO<sub>2</sub> prepared in a silica bath* / H. J. Huang, M. C. Wang // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39, №. 2. – P. 1729-1739.

117. Wu, N. L. *Inhibition of crystallite growth in the sol-gel synthesis of nanocrystalline metal oxides* / N. L. Wu, S. Y. Wang, I. A. Rusakova // *Science*. – 1999. – Vol. 285, №. 5432. – P. 1375-1377.

118. *Phase characterization of precipitated zirconia* / S. Gutzov, J. Ponahlo, C. L. Lengauer, A. Beran // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1994. – Vol. 77. – №. 6. – P. 1649-1652.

119. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава / О. В. Пожидаева, Э. Н. Корыткова, Д. П. Романов, В. В. Гусаров // *Журн. общей химии*. – 2002. – Т. 72, №. 6. – С. 910-914.

120. Yanwei, Z. *The local structure characterization and resulting phase-transition mechanism of amorphous ZrO<sub>2</sub>* / Z. Yanwei, G. Fagherazzi, S. Polizzi // *Journal of materials science*. – 1995. – Vol. 30, №. 8. – P. 2153-2158.

121. Murase, Y. *Role of water vapor in crystallite growth and tetragonal-monoclinic phase transformation of ZrO<sub>2</sub>* / Y. Murase, E. Kato // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1983. – Vol. 66, №. 3. – P. 196-200.

122. Garcia, M. A. V. *Effect of water vapour on the thermal evolution of the metastable phases of zirconium dioxide* / M. A. V. Garcia, M. C. T. Fernández, C. O. Arean // *Thermochimica acta*. – 1988. – Vol. 126. – P. 33-41.

123. Tatsuoka, T. *Effect of atmospheric water vapor on the thermally induced crystallization in zirconia gel* / T. Tatsuoka, N. Koga // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 95, №. 2. – P. 557-564.

124. *Nanocrystalline tetragonal zirconia stabilized with yttrium and hydroxyls* / X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, R. Gómez, T. D. Xiao, P. R. Strutt // *Nanostructured Materials*. – 1999. – Vol. 12, №. 1-4. – P. 593-596.

125. *Synthesis and characterization of sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder* / D. Sarkar, D. Mohapatra, S. Ray, S. Bhattacharyya, S. Adak, N. Mitra //



*Ceramics international*. – 2007. – Vol. 33, №. 7. – P. 1275-1282.

126. Zhu, J. *Effect of surface OH groups on catalytic performance of yttrium-stabilized ZrO<sub>2</sub> in partial oxidation of CH<sub>4</sub> to syngas* / J. Zhu, J. G. van Ommen, L. Lefferts // *Catalysis today*. – 2006. – Vol. 117, №. 1-3. – P. 163-167.

127. *Surface characterization of monoclinic ZrO<sub>2</sub>: I. Morphology, FTIR spectral features, and computer modelling* / G. Cerrato, S. Bordiga, S. Barbera, C. Morterra // *Applied surface science*. – 1997. – Vol. 115, №. 1. – P. 53-65.

128. *Numerical modelling of the adsorption and thermal desorption of NH<sub>3</sub> on ZrO<sub>2</sub>* / T. Finke, M. Gernsbeck, U. Eisele, C. Vincent, M. Hartmann, S. Kureti, H. Bockhorn // *Thermochimica acta*. – 2008. – Vol. 473, №. 1-2. – P. 32-39.

129. *Adsorption of ammonia by sulfuric acid treated zirconium hydroxide* / T. G. Glover, G. W. Peterson, J. B. DeCoste, M. A. Browe // *Langmuir*. – 2012. – Vol. 28. – №. 28. – P. 10478-10487.

130. *Matsui, K. Formation Mechanism of Hydrous Zirconia Particles Produced by the Hydrolysis of ZrOCl<sub>2</sub> Solutions: III, Kinetics Study for the Nucleation and Crystal-Growth Processes of Primary Particles* / K. Matsui, M. Ohgai // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 84. – №. 10. – P. 2303-2312.

131. *Structural and morphological control in the preparation of high surface area zirconia* / S. Jaenicke, G. K. Chuah, V. Raju, Y. T. Nie // *Catalysis surveys from Asia*. – 2008. – Vol. 12, №. 3. – P. 153-169.

132. *Oliveira, A. P. The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis* / A. P. Oliveira, M. L. Torem // *Powder Technology*. – 2001. – Vol. 119, №. 2-3. – P. 181-193.

133. *Geiculescu, A. C. Thermal decomposition and crystallization of aqueous sol-gel derived zirconium acetate gels: Effects of the additive anions* / A. C. Geiculescu, H. G. Spencer // *Journal of sol-gel science and technology*. – 2000. – Vol. 17, №. 1. – P. 25-35.

134. *Normair, C. J. McAlpine I. Role of anions in the surface area stabilisation of zirconia* / C. J. Normair, P. A. Goulding // *Catalysis Today*. – 1994. – Vol. 20, №. 2. – P. 313-321.

135. *Chuah, G. K. The preparation of high surface area zirconia – influence of precipitating agent and digestion* // *Applied Catalysis A: General*. – 1997. – Vol. 163,

№. 1-2. – P. 261-273.

136. *Adamski, A. Synthesis of nanostructured tetragonal ZrO<sub>2</sub> of enhanced thermal stability / A. Adamski, P. Jakubus, Z. Sojka // Nukleonika. – 2006. – Vol. 51. – № Supplement 1. – P. 27-33.*

137. *Zhan, Z. Metastability of tetragonal ZrO<sub>2</sub> derived from Zr-n-propoxide-acetylacetonate-water-isopropyl alcohol / Z. Zhan, H. C. Zeng // Journal of materials research. – 1998. – Vol. 13. – №. 8. – P. 2174-2183.*

138. *Ion exchange and thermal studies of sulfated zirconia / S. Chokkaram, R. Srinivasan, D. R. Milburn, B. H. Davis // Journal of colloid and interface science. – 1994. – Vol. 165, №. 1. – P. 160-168.*

139. *Kanno, Y. Stability of metastable tetragonal ZrO<sub>2</sub> in compound powders and nucleation arguments / Y. Kanno // Journal of materials science. – 1990. – Vol. 25, №. 4. – P. 1987-1990.*

140. Альмяшева, О.В. Влияние нанокристаллов ZrO<sub>2</sub> на стабилизацию аморфного состояния оксидов алюминия и кремния в системах ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> / О.В. Альмяшева, В.В. Гусаров // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32, № 2. – С. 224–229.

141. *Bugrov, A.N. Effect of hydrothermal synthesis conditions on the morphology of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles / A. N. Bugrov, O. V. Almjasheva // Наносистемы: Физика, Химия, Математика. – 2013. – Т. 4, № 6. – С. 810–815.*

142. *Critical size of crystalline ZrO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized in near-and supercritical water and supercritical isopropyl alcohol / J. Becker, P. Hald, M. Bremholm, J. S. Pedersen, J. Chevallier, S. B. Iversen, B. B. Iversen // ACS nano. – 2008. – Vol. 2, №. 5. – P. 1058-1068.*

143. Структура и фазовый состав наноструктурного порошка на основе диоксида циркония, изготовленного методами плазмохимического синтеза / Ю. Ф. Иванов, Ю. Н., Туманов, Н. В., Дедов, , О. Л. Хасанов // Физика и химия обработки материалов. Общество с ограниченной ответственностью Интерконтакт Наука. – 2012. – № 5. – С. 37–45.

144. Альмяшева, О.В. Формирование оксидных нанокристаллов и нанокompозитов в гидротермальных условиях, строение и свойства материалов на их основе: дис. ... д-р. хим. наук: 02.00.21 / О. В. Альмяшева, ФГБУН Институт

общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук. – 2018. – 363 с.

145. *Vasilevskaya, A. K. Formation of nanocrystals in the  $ZrO_2-H_2O$  system / A. K. Vasilevskaya, O. V. Almjasheva, V. V. Gusarov // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – Vol. 85, №. 12. – P. 2673-2676.*

146. *Chemistry of zirconia and its use in chromatography / J. Nawrocki, M. Rigney, A. McCormick, P. W. Carr // Journal of Chromatography A. – 1993. – Vol. 657, №. 2. – P. 229-282.*

147. *Ceramics of Ta-doping stabilized orthorhombic  $ZrO_2$  densified by spark plasma sintering and the effect of post-annealing in air / G. Sponchia, B. M. Moshtaghioun, A. Benedetti, P. Riello, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, A. L. Ortiz // Scripta Materialia. – 2017. – Vol. 130. – P. 128-132.*

148. *Adams, J. W. Young's modulus, flexural strength, and fracture of yttria-stabilized zirconia versus temperature / J. W. Adams, R. Ruh, K. S. Mazdiyasi // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – Vol. 80, №. 4. – P. 903-908.*

149. *Masaki, T. Mechanical properties of toughened  $ZrO_2-Y_2O_3$  ceramics / T. Masaki // Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – Vol. 69, №. 8. – P. 638-640.*

150. *Flexural strength, fracture toughness, and translucency of cubic/tetragonal zirconia materials / P. N. Zadeh, N. Lümkmann, B. Sener, M. Eichberger, B. Stawarczyk // The Journal of prosthetic dentistry. – 2018. – Vol. 120, №. 6. – P. 948-954.*

151. *Abraham, I. Mechanical properties of doped cubic zirconia ceramics / I. Abraham, G. Gritzner // Journal of materials science letters. – 1993. – Vol. 12, №. 13. – P. 995-997.*

152. *Two-step sintering of nanocrystalline  $8Y_2O_3$  stabilized  $ZrO_2$  synthesized by glycine nitrate process / M. Mazaheri, M. Valefi, Z. R. Hesabi, S. K. Sadrnezhaad // Ceramics International. – 2009. – Vol. 35, №. 1. – P. 13-20.*

153. *Effect of manganese oxide on the sintered properties of 8YSZ / H. Zhou, J. Li, D. Yi, L. Xiao // Physics Procedia. – 2011. – Vol. 22. – P. 14-19.*

154. *Improvement of mechanical strength of 8 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics by spark-plasma sintering // Journal of The Electrochemical Society. – 2002.*

– Vol. 149, №. 4. – P. A455.

155. Kim, D.-J. *Effect of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and HfO<sub>2</sub> Alloying on the Transformability of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stabilized Tetragonal ZrO<sub>2</sub>* / D.-J. Kim // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 73, №. 1. – P. 115-120.

156. *Effects of noncompositional inhomogeneity on t→m phase transformation during grinding of various rare-earth-doped zirconias* / M. Yashima, T. Noma, N. Ishizawa, M. Yoshimura // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – Vol. 74, №. 12. – P. 3011-3016.

157. Cheng, Y. *The transformability of tetragonal ZrO<sub>2</sub> in some glass systems* / Y. Cheng, D. P. Thompson // *Journal of materials science letters*. – 1990. – Vol. 9, №. 1. – P. 24-27.

158. Хахалкин, В. В. Влияние температуры горячего прессования на фазовый состав и параметры кристаллической структуры высокодисперсной порошковой системы ZrO<sub>2</sub>-MgO / В. В. Хахалкин, С. Н. Кульков // *Перспективные материалы*. – 2010. – №. 2. – С. 98-102.

159. Lin, J. D. *Fracture toughness and hardness of ceria-and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics* / J. D. Lin, J. G. Duh // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – Vol. 78, №. 1. – P. 253-261.

160. *Structural study of metastable tetragonal YSZ powders produced via a sol-gel route* / C. Viazzi, J. P. Bonino, F. Ansart, A. Barnabé // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 452, №. 2. – P. 377-383.

161. Оценка гидротермальной стойкости керамики Y-TZP по степени тетрагональности основных фаз / О. С. Толкачёв, Э. С. Двилис, Т. Р. Алишин, О. Л. Хасанов, Д. А. Михеев, Ц. Чжан // *Письма о материалах*. – 2020. – Т. 10, №. 4. – С. 416-421.

162. *Phase Evolution upon Aging of Air-Plasma Sprayed t'-Zirconia Coatings: I-Synchrotron X-Ray Diffraction* / D. M. Lipkin, J. A. Krogstad, Y. Gao, C. A. Johnson, W. A. Nelson, C. G. Levi // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96, №. 1. – P. 290-298.

163. *On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia* / C. Mercer, J. R. Williams, D. R. Clarke, A. G. Evans // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and*

*Engineering Sciences.* – 2007. – Vol. 463, №. 2081. – P. 1393-1408.

164. Jue, J. F. *Fabrication, Microstructural Characterization, and Mechanical Properties of Polycrystalline t'-Zirconia* / J. F. Jue, A. V. Virkar // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1990. – Vol. 73, №. 12. – P. 3650-3657.

165. Torres, G. M. R. *Synthesis and characterization of Zirconia-Yttria nanoparticles in t' phase by sol-gel and spray drying* / G. M. R. Torres, J. Z. Medina, García M. E. C. // *Építőanyag (Online).* – 2016. – №. 4. – P. 120.

166. Yashima, M. *High-Temperature X-ray Study of the Cubic-Tetragonal Diffusionless Phase Transition in the  $ZrO_2$ - $ErO_{1.5}$  System: I, Phase Change between Two Forms of a Tetragonal Phase, t'- $ZrO_2$  and t''- $ZrO_2$ , in the Compositionally Homogeneous 14 mol%  $ErO_{1.5}$ - $ZrO_2$*  / M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1993. – Vol. 76. – №. 3. – P. 641-648.

167. *High temperature mechanical properties of zirconia metastable t'-Phase degraded yttria stabilized zirconia* / K. Wang, M. Zhao, X. Ren, W. Pan // *Ceramics International.* – 2019. – Vol. 45, №. 14. – P. 17376-17381.

168. Zhao, M. *Effect of lattice distortion and disordering on the mechanical properties of titania-doped yttria-stabilized zirconia* / M. Zhao, X. Ren, W. Pan // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2014. – Vol. 97, №. 5. – P. 1566–1571.

169. *Toughening of Nontransformable t'-YSZ by Addition of Titania* / T. A. Schaedler, R. M. Leckie, S. Krämer, A. G. Evans, C. G. Levi // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2007. – Vol. 90, №. 12. – P. 3896-3901.

170.  *$Ta_2O_5/Nb_2O_5$  and  $Y_2O_3$  Co-doped Zirconias for Thermal Barrier Coatings* / S. Raghavan, H. Wang, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter, R. Vaßen, D. Stöver, M. J. Mayo // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2004. – Vol. 87, №. 3. – P. 431-437.

171. *Phase stability and thermo-physical properties of  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $TiO_2$  ceramics for thermal barrier coatings* / J. Wang, J. Sun, Q. Jing, B. Liu, H. Zhang, Y. Yongsheng, J. Yuan, S. Dong, X. Zhou, X. Cao // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2018. – Vol. 38, №. 7. – P. 2841-2850.

172. *Strengthening mechanism of ceria-doped tetragonal zirconia polycrystals by heat treatment in reducing atmosphere* / H. Hasegawa, M. Ozawa // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* – 2003. – Vol. 111, №. 1292. – P. 252–256.

173. *Tetragonal-to-monoclinic phase transformation in  $CeO_2$ -stabilised zirconia*

*under uniaxial loading / G. Rauchs, T. Fett, D. Munz, R. Oberacker // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – Vol. 21, №. 12. – P. 2229-2241.*

174. *High-toughness Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with improved hardness and strength / R. A. Cutler, R. J. Mayhew, K. M. Prettyman, A. V. Virkar // Journal of the American Ceramic Society. – 1991. – Vol. 74, №. 1. – P. 179-186.*

175. *Forty years after the promise of «ceramic steel?»: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior / J. Chevalier, A. Liens, , H. Reveron, F. Zhang, P. Reynaud, T. Douillard, L. Preiss, V. Sergo, V. Lugh, M. Swain, N. Courtois // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – Vol. 103, №. 3. – P. 1482-1513.*

176. *Synthesis, microstructure and mechanical properties of ceria stabilized tetragonal zirconia prepared by spray drying technique / S. C. Sharma, N. M. Gokhale, R. Dayal, R. Lal // Bulletin of Materials Science. – 2002. – Vol. 25. – №. 1. – P. 15-20.*

177. *Phase transformation induces plasticity with negligible damage in ceria-stabilized zirconia-based ceramics / A. Liens, H. Reveron, T. Douillard, N. Blanchard, V. Lugh, V. Sergo, N. Courtois, E. Adolfsson, M. Swain, J. Chevalier // Acta Materialia. – 2020. – Vol. 183. – P. 261-273.*

178. *Tetragonal-to-monoclinic phase transformation in CeO<sub>2</sub>-stabilized zirconia under multiaxial loading / G. Rauchs, T. Fett, D. Munz, R. Oberacker, // Journal of the European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22, №. 6. – P. 841-849.*

179. *Rauchs, G. R-curve behaviour of 9Ce-TZP zirconia ceramics / G. Rauchs, T. Fett, D. Munz // Engineering fracture mechanics. – 2002. – Vol. 69, №. 3. – P. 389-401.*

180. *Marro, F.G. Contact damage in a Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite / F.G. Marro, A. Mestra, M. Anglada // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Vol. 31, №. 13. – P. 2189–2197.*

181. *Transformation-induced plastic deformation in Ce-TZP/alumina nanocomposite generated during fatigue tests at room temperature / M. Nawa, N. Kurizoe, Y. Okamoto, A. Ueno // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – Vol. 34. – №. 16. – P. 4337-4345.*

182. *Mechanically Induced Zone Darkening of Alumina/Ceria-Stabilized Zirconia Composites / V. Sergo, C. Schmid, S. Meriani, A. G. Evan, // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – Vol. 77, №. 11. – P. 2971-2976.*

183. Leonov, A. I. *Effect of gaseous atmosphere on the chemical reactions and polymorphic inversions in the system zirconia-ceria* / A. I. Leonov, É. K. A.A.B Keler // *Refractories*. – 1966. – Vol. 7, № 3–4. – P. 169–173.
184. Heussner, K.-H. *Strengthening of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Polycrystals by Reduction-Induced Phase Transformation* / K.-H Heussner, N. Claussen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1989. – Vol. 72, № 6. – P. 1044–1046.
185. Vleugels, J. *Toughness enhancement of Ce-TZP by annealing in argon* / J. Vleugels, C. Zhao, O. Van der Biest // *Scripta materialia*. – 2004. – Vol. 50. – №. 5. – P. 679-683.
186. *High toughness Ce-TZP by sintering in an inert atmosphere* / C. Zhao, J. Vleugels, B. Basu, O. Van der Biest // *Scripta materialia*. – 2000. – Vol. 43. – №. 11. – P. 1015-1020.
187. *The effect of reduction on the mechanical properties of CeO<sub>2</sub> doped tetragonal zirconia ceramics* / M. Matsuzawa, M. Abe, S. Horibe, J. Sakai // *Acta materialia*. – 2004. – Vol. 52. – №. 6. – P. 1675-1682
188. *Role of a low level of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopant on the tetragonal-to-monoclinic phase transformation of ceria-yttria co-stabilized zirconia* / Z. Zeng, Y. Liu, F. Qian, J. Guo, M. Wu // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – Vol. 39. – №. 14. – P. 4338-4346.
189. Hwang, S. -L. *Grain Size Control of Tetragonal Zirconia Polycrystals Using the Space Charge Concept* / S. -L. Hwang, I. -W. Chen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 73, № 11. – P. 3269–3277.
190. Tsukuma, K. *Mechanical property and microstructure of TZP and TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites* / K. Tsukuma, T. Takahata // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. – 1986. – Vol. 78. – P. 123.
191. *Subcritical crack growth behavior and life data analysis of two types of dental Y-TZP ceramics* / G. Mitov, J. Gessner, U. Lohbauer, K. Woll, F. Muecklich, P. Pospiech // *Dental materials*. – 2011. – Vol. 27, № 7. – P. 684–691.
192. *Complexity of the relationships between the sintering-temperature-dependent grain size, airborne-particle abrasion, ageing and strength of 3Y-TZP ceramics* / J. Cotič, P. Jevnikar, Kocjan, A. T. Kosmač // *Dental Materials*. – 2016. – Vol. 32. – №. 4. – P. 510-518.

193. Sung, J. *Strength Improvement of Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Flaw Elimination* / J.Sung, P.S. Nicholson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1988. – Vol. 71, № 9. – P. 788–795.
194. Adolfsson, E. *Effects of granule density on strength and granule related defects in zirconia* / E.Adolfsson, Z. Shen // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32, № 11. – P. 2653–2659.
195. Matsui, K. *Microstructure-development mechanism during sintering in polycrystalline zirconia* / K.Matsui, H.Yoshida, Y. Ikuhara // *International Materials Reviews*. – 2018. – Vol. 63. – №. 6. – P. 375-406.
196. Особенности формирования структуры и фазового состава керамики иттрийстабилизированного диоксида циркония / О. В. Карбань, Е. Н.Хазанов, Таранов, Е. И. Саламатов, О. Л. Хасанов // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2017. – Т. 19. – №. 1.
197. *Fractographic principles applied to Y-TZP mechanical behavior analysis* / C. M. Ramos, P. F. Cesar, E. A. Bonfante, J. H. Rubo, L. Wang, A. F. S. Borges // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2016. – Vol. 57. – P. 215-223.
198. *Mechanical properties and low-temperature aging of tetragonal zirconia polycrystals processed by hot isostatic pressing* / J.Munoz-Saldana, H.Balmori-Ramirez, D. Jaramillo-Vigueras, T. Iga, G. A. Schneider // *Journal of materials research*. – 2003. – Vol. 18, №. 10. – P. 2415-2426.
199. Ruiz, L. *Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP* / L. Ruiz, M.J. Readey // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 79, № 9. – P. 2331–2340.
200. *Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis* / J.Chevalier, S. Deville, E.Münch, R. Jullian, F. Lair // *Biomaterials*. – 2004. – Vol. 25, №. 24. – P. 5539-5545.
201. *Numerical analysis of solute segregation at  $\Sigma 5$  (310) [001] symmetric tilt grain boundaries in  $Y_2O_3$ -doped  $ZrO_2$*  / T. Oyama, M.Yoshiya, H. Matsubara, K.Matsunaga // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71, № 22. – P. 2–4.
202. Lee, H.B. *Atomistic simulations of grain boundary segregation in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia and gadolinia-doped ceria solid oxide*



*electrolytes* / H.B.Lee, F.B.Prinz, W. Cai // *Acta Materialia Inc.* – 2013. – Vol. 61, № 10. – P. 3872–3887.

203. Yokoi, T. *Nonrandom point defect configurations and driving force transitions for grain boundary segregation in trivalent cation doped ZrO<sub>2</sub>* / T.Yokoi, M.Yoshiya, H. Yasuda // *Langmuir.* – 2014. – Vol. 30, № 47. – P. 14179–14188.

204. *Grain growth resistant nanocrystalline zirconia by targeting zero grain boundary energies* / S.Dey, C. H.Chang, M. Gong, F. Liu, R. H. Castro // *Journal of Materials Research.* – 2015. – Vol. 30. – №. 20. – P. 2991-3002.

205. Yoshida, H. *Small dopant effect on static grain growth and flow stress in superplastic TZP* / H. Yoshida, H.Nagayama, T.Sakuma // *Materials Transactions.* – 2003. – Vol. 44. – №. 5. – P. 935-939.

206. Кульметьева, В.Б. Влияние концентрата редкоземельных элементов на стабилизацию высокотемпературных фаз и свойства керамики на основе ZrO<sub>2</sub>–7Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / В.Б. Кульметьева, Д.С. Вохмянин // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* – 2019. – № 1. – С. 42–51.

207. Muñoz-Tabares, J. A. *Subsurface evaluation of hydrothermal degradation of zirconia* / J. A. Muñoz-Tabares, E.Jiménez-Piqué, M. Anglada // *Acta Materialia.* – 2011. – Vol. 59. – №. 2. – P. 473-484.

208. Chevalier, J. *Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years* / J.Chevalier, L. Gremillard // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2009. – Vol. 29, № 7. – P. 1245–1255.

209. Порозова, С. Е. Влияние малых добавок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на свойства керамики системы ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> / С. Е. Порозова, В. Б.Кульметьева, Е. Н. Макарова // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук.* – 2015. – Т. 17. – №. 2-4.

210. *Effect of grain size on mechanical properties of submicrometer 3Y-TZP: fracture strength and hydrothermal degradation* / J.Eichler, J. Rödel, U. Eisele, M.Hoffman // *Journal of the American Ceramic Society.* – 2007. – Vol. 90, №. 9. – P. 2830-2836.

211. Li, J.-F. *Phase Transformation in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partially-Stabilized ZrO<sub>2</sub> Polycrystals of Various Grain Sizes during Low-Temperature Aging in Water* / J.-F. Li, R. Watanabe // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1998. – Vol. 81, № 10. – P.

2687–2691.

212. *Lughi, V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry / V. Lughi, V. Sergo // Dental Materials. – 2010. – Vol. 26, № 8. – P. 807–820.*

213. *Effect of cation dopant radius on the hydrothermal stability of tetragonal zirconia: Grain boundary segregation and oxygen vacancy annihilation / F.Zhang, M. Batuk, J. Hadermann, G. Manfredi, A. Mariën, K. Vanmeensel, M. Inokoshi, B. Van Meerbeek, I. Naert, J.Vleugels // Acta Materialia. – 2016. – Vol. 106. – P. 48-58.*

214. Низкотемпературное старение керамики на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттрия и иттербия / Л. И. Подзорова, С. А. Титов, А. А. Ильичева, Н. А. Михайлина, О. И. Пенькова, Л. И. Шворнева, В. Е. Губарева, Т. Н. Пенкина // Перспективные материалы. – 2017. – №. 2. – С. 27-34.

215. *Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants / S. Deville, J. Chevalier, G. Fantozzi, J. F. Bartolomé, J. Requena, J. S. Moya, L. Torrecillas, L. A. Díaz // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – Vol. 23, №. 15. – P. 2975-2982.*

216. *Low temperature ageing in water vapor and mechanical properties of ZTA ceramics / R. Guo, D. Guo, D. Zhao, Z. Yang, Y. Chen // Materials Letters. – 2002. – Vol. 56, №. 6. – P. 1014-1018.*

217. *Interplay between internal stresses and matrix stiffness influences hydrothermal ageing behaviour of zirconia-toughened-alumina / C. Wei, G. Montagnac, B. Reynard, N. Le Roux, L. Gremillard // Acta Materialia. – 2020. – Vol. 185. – P. 55-65.*

218. ГОСТ Р ИСО 6474-2-2014. Имплантаты для хирургии. Керамические материалы. Часть 2. Композитные материалы на основе оксида алюминия высокой чистоты с усилением цирконием. – Введ. 2016–01–01. – Москва: Стандартинформ, 2015. – 15 с.

219. *Sub-surface assessment of hydrothermal ageing in zirconia-containing femoral heads for hip joint applications / L. Gremillard, J. Chevalier, L. Martin, T. Douillard, S. Begand, K. Hans, T. Oberbach // Acta biomaterialia. – 2018. – Vol. 68. – P. 286-295.*

220. *Processing of ultrafine ZrO<sub>2</sub> toughened WC composites / O. Malek, B. Lauwers, Y. Perez, P. De Baets, J. Vleugels // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Vol. 29, №. 16. – P. 3371-3378.*
221. *ZrO<sub>2</sub>–WC nanocomposites with superior properties / D. Jiang, O. Van der Biest, J. Vleugels // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27, №. 2-3. – P. 1247-1251.*
222. *Hard, tough and strong ZrO<sub>2</sub>–WC composites from nanosized powders / G. Anné, S. Put, K. Vanmeensel, D. Jiang, J. Vleugels, O. Van der Biest, // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25, №. 1. – P. 55-63.*
223. *Basu, B. Processing and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>–TiB<sub>2</sub> composites / B. Basu, J. Vleugels, O. Van der Biest // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25, №. 16. – P. 3629-3637.*
224. *Sintering ZrO<sub>2</sub>/TiC composites with TiH<sub>2</sub>: the role of transient liquid phase and of substoichiometry / A. Krell, P. Blank, E. Pippel, J. Woltersdorf // Journal of the American Ceramic Society. – 1995. – Vol. 78, №. 10. – P. 2641-2647.*
225. *Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals containing dispersed TiC particles / G. D. Zhan, T. R. Lai, J. L. Shi, T. S. Yen, Y. Zhou, Y. Z. Zhang // Journal of materials science. – 1996. – Vol. 31, №. 11. – P. 2903-2907.*
226. *Mechanical properties of hot-pressed ZrO<sub>2</sub>–NbC ceramic composites / C. Santos, L. D. Maeda, C. A. A. Cairo, W. Acchar // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2008. – Vol. 26. – №. 1. – P. 14-18.*
227. *Vleugels, J. Development and characterization of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>(Y-TZP) composites with TiB<sub>2</sub>, TiN, TiC, and TiC<sub>0.5</sub>N<sub>0.5</sub> / J. Vleugels, O. Van der Biest // Journal of the American Ceramic Society. – 1999. – Vol. 82, №. 10. – P. 2717-2720.*
228. *Tsukuma, K. Strength and fracture toughness of isostatically hot-pressed composites of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-partially-stabilized ZrO<sub>2</sub> / K. Tsukuma, K. Ueda, M. Shimada // Journal of the American Ceramic Society. – 1985. – Vol. 68, №. 1. – P. C-4-C-5.*
229. *Influence of WC particles on the microstructural and mechanical properties of 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>2</sub> matrix composites produced by hot pressing*

/ N. Ünal, F. Kern, M. L. Öveçoğlu, R. Gadow // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 31, №. 13. – P. 2267-2275.

230. Szutkowska, M. *Fracture resistance behavior of alumina–zirconia composites* / M. Szutkowska // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2004. – Vol. 153. – P. 868-874.

231. *Effects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the phase, mechanical properties, and microstructure of zirconia-toughened alumina added with TiO<sub>2</sub> (ZTA–TiO<sub>2</sub>) ceramic composite* / H. Manshor, A. Z. A. Azhar, R. Abd Rashid, S. Sulaiman, E. C. Abdullah, Z. A. Ahmad // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2016. – Vol. 61. – P. 40-45.

232. Sui, Y. *Effect of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition on the microstructure and mechanical properties of TiO<sub>2</sub>-added yttria-stabilized zirconia-toughened alumina (ZTA) composites* / Y. Sui, L. Han, Y. Jiang // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44, №. 12. – P. 14811-14816.

233. *The effects of CeO<sub>2</sub> addition on the physical and microstructural properties of ZTA-TiO<sub>2</sub> ceramics composite* / A. Z. A. Azhar, S. H. M., Shawal, H. Manshor, A. M. Ali, N. A. Rejab, E. C. Abdullah, Z. A. Ahmad // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 773. – P. 27-33.

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

235. *Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derived from Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O precursor on the densification and mechanical properties of zirconia-toughened alumina (ZTA) composites* / J. F. Xia, H. Q. Nian, W. Liu, X. G. Wang, D. Y. Jiang // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, №. 7. – P. 9116-9124.

236. Kuntz, M. *The effect of microstructure and chromia content on the properties of zirconia toughened alumina* / M. Kuntz, R. Krüger // *Ceramics international*. – 2018. – Vol. 44, №. 2. – P. 2011–2020.

237. *Comparison of sintering behavior and reinforcing mechanisms between 3Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3(w)</sub> and 12Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3(w)</sub> composites: Combined effects of lanthanide stabilizer and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whisker length* / L. J. Yuan, P. J. Zhang, F. Zuo, R. X. Luo, Z. L.

Guo, K. Plucknett, B.-B. Jiang, G.-L. Nie, F. Meng, V. Valcárcel-Juárez, A. Maître, H. T. Lin // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41, №. 1. – P. 706-718.

238. Структура и механические характеристики спеченных композитов на основе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  / Н. Л. Савченко, П. В. Королёв, А. Г. Мельников, Т. Ю. Саблина, С. Н. Кульков // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2008. – Т. 5. – №. 1. – С. 94-99.

239. Механоструктурные свойства керамоматричных композитов  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ , армированных поликристаллическими волокнами на основе  $Al_2O_3$  / Г. И. Дейнега, Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Д. О. Ефимова // *Труды Кольского научного центра РАН*. – 2020. – Т. 11, №. 3-4. – С. 54-56.

240. *Fracture behavior of Ce-TZP/alumina/aluminate composites with different amounts of transformation toughening. Influence of the testing methods / I. Touaiher, M. Saâdaoui, J. Chevalier, L. Preiss, H. Reveron // Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, №. 4. – P. 1778-1789.

241. *Mechanical properties of  $Al_2O_3/ZrO_2$  composites / W. H. Tuan, R. Z. Chen, T. C. Wang, C. H. Cheng, P. S. Kuo // Journal of the European Ceramic Society*. – 2002. – Vol. 22, №. 16. – P. 2827-2833.

242. *Influence of specimen preparation and test methods on the flexural strength results of monolithic zirconia materials / C. Schatz, M. Strickstock, M. Roos, D. Edelhoff, M. Eichberger, I. M. Zylla, B. Stawarczyk // Materials*. – 2016. – Vol. 9, №. 3. – P. 180.

243. *Processing of alumina–zirconia composites by surface modification route with enhanced hardness and wear resistance / F. Kern, P. Palmero, F. G. Marro, A. Mestra // Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41, №. 1. – P. 889-898.

244. *Ageing of zirconia-toughened alumina ceramics under different hydrothermal conditions / D. Basu, A. D. Gupta, M. K. Basu, B. K. Sarkar // Journal of the European Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 16, №. 6. – P. 613-617.

245. *Hirano, M. Strength and Phase Stability of Ytria-Ceria-Doped Tetragonal Zirconia/Alumina Composites Sintered and Hot Isostatically Pressed in Argon–Oxygen Gas Atmosphere / M. Hirano, H. Inada // Journal of the American Ceramic Society*. – 1991. – Vol. 74, №. 3. – P. 606–611.

246. *Structural and Mechanical Properties of Zirconia Toughened Alumina (ZTA) Composites* / M. M. Hossen, F. U. Z. Chowdhury, M. A. Gafur, A. A. Hakim // *International Journal of Engineering Research & Technology*. – 2014. – Vol. 100. – P. 2128–2134.

247. *Correlation among composition, microstructure and mechanical properties of  $ZrO_2(Y_2O_3)/Al_2O_3$  composite ceramics* / M. J. Abden, J. D. Afroze, M. R. Qadir, M. A. Gafur, F. U. Z. Chowdhury // *International Journal of Materials Engineering Innovation*. – 2015. – Vol. 6, № 2–3. – P. 170–184.

248. *Maschio S. Fracture toughness of (Ce) stabilized  $ZrO_2/Al_2O_3$  composites* / S. Maschio, O. Sbaizero // *Ceramics International*. – 1989. – Vol. 15, №. 6. – P. 363–368.

249. *Microstructure and mechanical properties of  $ZrO_2(2Y)$ -toughened  $Al_2O_3$  ceramics fabricated by spark plasma sintering* / Y. Takano, T. Ozawa, M. Yoshinaka, K. Hirota, , O. Yamaguchi // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 1999. – Vol. 7, № 2. – P. 107–111.

250. *Gadow R. Novel zirconia–alumina nanocomposites combining high strength and toughness* / R. Gadow, F. Kern // *Advanced Engineering Materials*. – 2010. – Vol. 12, №. 12. – P. 1220-1223.

251. *Mechanical properties of alumina/zirconia composites* / M. Boniecki, T. Sadowski, P. Gołębiewski, H. Węglarz, A. Piątkowska, M. Romaniec, K. Krzyżak, K. Łosiewicz // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, №. 1. – P. 1033-1039.

252. *Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants* / S. Sequeira, M. H. Fernandes, N. Neves, M. M. Almeida // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, № 1. – P. 693–703.

253. *Pulgarin, H. L. C. Three different alumina–zirconia composites: Sintering, microstructure and mechanical properties* / Pulgarin H. L. C., Albano M. P. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – Vol. 639. – P. 136–144.

254. *Fracture toughness of alumina-zirconia composites* / F. Cesari, L. Esposito, F. M. Furgiuele, C. Maletta, A. Tucci // *Ceramics International*. – 2006. – Vol. 32, № 3. – P. 249–255.

255. *Enhanced mechanical properties by grain boundary strengthening in ultra-fine-grained TZP ceramics* / Y. J. He, A. J. A. Winnubst, C. D. Sagel-Ransijn, A. J.

Burggraaf, H. Verweij // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 16, № 6. – P. 601–612.

256. Dateraksa, K. *Effect of Sintering Conditions on Mechanical and Optical Properties of 3Y-TZP Dental Ceramic* / K. Dateraksa, S. Ngernbamrung, R. C. McCuiston // *Key Engineering Materials*. – 2014. – Vol. 608. – P. 181–186.

257. *Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic* / M. Guazzato, L. Quach, M. Albakry, M. V. Swain // *Journal of dentistry*. – 2005. – Vol. 33, № 1. – P. 9–18.

258. Li, J. *Sintering of partially-stabilized zirconia and partially-stabilized zirconia—hydroxyapatite composites by hot isostatic pressing and pressureless sintering* / J. Li, H. Liao, L. Hermansson // *Biomaterials*. – 1996. – Vol. 17, №. 18. – P. 1787–1790.

259. *Complexity of the relationships between the sintering-temperature-dependent grain size, airborne-particle abrasion, ageing and strength of 3Y-TZP ceramics* / J. Cotič, P. Jevnikar, A. Kocjan, T. Kosmač // *Dental Materials*. – 2016. – Vol. 32, № 4. – P. 510–518.

260. *Effects of airborne-particle abrasion protocol choice on the surface characteristics of monolithic zirconia materials and the shear bond strength of resin cement* / J. E. Moon, S. H. Kim, J. B. Lee, J. S. Han, I. S. Yeo, S. R. Ha // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42, № 1. – P. 1552–1562.

261. Trunec, M. *Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics* / M. Trunec // *Ceramics–Silikáty*. – 2008. – Vol. 52. – P. 165–171.

262. Belousova, N. S. *Performance Evaluation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder Dispersion by Bead and Ball Mills* / N. S. Belousova, O. A. Goryaynova, E. V. Melnikova // *Applied Mechanics and Materials*. – 2014. – Vol. 682. – P. 32–34.

263. *INFLUENCE OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SLURRIES DISPERSION MODES ON CERAMIC SINTERING BEHAVIOUR* / N. Y. Cherkasova, S. V. Veselov, N. S. Stukacheva, R. I. Kuzmin // *Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies*. – 2018. – P. 107–107.

264. *The influence of molding powder breakup on the sintered ceramic quality* / N. Belousova, S. Veselov, R. Kuzmin, E. Melnikova // *Applied Mechanics and Materials*. – 2015. – Vol. 698. – P. 513–518.

265. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – Введ. 2015–09–01. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 7 с.

266. ISO 18754:2013 *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Determination of density and apparent porosity.* – Введ. 2013–03–01. – Швейцария, 2013. – 12 с.

267. DIN EN 843-1-2008 *Advanced technical ceramics. Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature. Part 1: Determination of flexural strength.* – Введ 2008–08–01. – Германия : DIN, 2008. – 22 с.

268. ГОСТ 24409-80 – Материалы керамические электротехнические. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ. – 1980. – 19 с.

269. ISO 23146:2012. *Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Test methods for fracture toughness of monolithic ceramics. Single-edge V-notch beam (SEVNB) method.* – Введ. 2016–05–15. – Ирландия : NSAI Standards, 2016. – 22 с.

270. *JMicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images. Version 1.2. 7.* [электронный ресурс]. – URL: <https://jmicrovision.software.informer.com/1.2/> (дата обращения 28.04.2019).

271. *FullProf / J. Rodríguez-Carvaj // CEA/Saclay, France* [электронный ресурс] . – URL: [http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/fps/fp\\_rennes.pdf](http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/fps/fp_rennes.pdf) (дата обращения: 01.03.2019)

272. Toraya, H. *Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO<sub>2</sub> system by X-ray diffraction / H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya // Journal of the American Ceramic Society.* – 1984. – Vol. 67, №. 6. – P. 119–121.

273. Lutterotti, L. *Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction / L. Lutterotti // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2010. – Vol. 268, №. 3–4. – P. 334–340.

274. Hammersley, A. P. *FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program / A. P. Hammersley // Journal of Applied Crystallography.* – 2016. – Vol. 49., №. 2. – P. 646-652.



275. *Influence of ethanol washing of the hydrous precursor on the textural and structural properties of zirconia* / P. D. L. Mercera, J. G. Van Ommen, E. B. M. Doesburg, A. Burggraaf, J. R. H. Ross // *Journal of materials science*. – 1992. – Vol. 27, № 18. – P. 4890–4898.

276. *Thermal and structural characterization of the  $ZrO_{2-x}(OH)_{2x}$  to  $ZrO_2$  transition* / E. Torres-García, A. Peláiz-Barranco, C. Vázquez-Ramos, G. A. Fuentes // *Journal of Materials Research*. – 2001. – Vol. 16, № 8. – P. 2209–2212.

277. *Tichit, D. Preparation and anion exchange properties of zirconia* / D. Tichit, D. El Alami, F. Figueras // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Vol. 145, № 1–2. – P. 195–210.

278. *Effects of chemical species on the crystallization behavior of a sol-derived zirconia precursor* / C. L. Ong, J. Wang, S. C. Ng, L. M. Gan // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – Vol. 81, № 10. – P. 2624–2628.

279. *Jones, S. L. Dehydration of hydrous zirconia with methanol* / S. L. Jones, C. J. Norman // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1988. – Vol. 71, № 4. – P. 190–191.

280. *Kaliszewski, M. S. Alcohol interaction with zirconia powders* / M. S. Kaliszewski, A. H. Heuer // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 73, № 6. – P. 1504–1509.

281. *Enhanced kinetic stability of pure and Y-doped tetragonal  $ZrO_2$*  / M. Kogler, E. M. Köck, S. Vanicek, D. Schmidmair, T. Götsch, M. Stöger-Pollach, C. Hejny, B. Klötzer, S. Penner // *Inorganic chemistry*. – 2014. – Vol. 53, № 24. – P. 13247–13257.

282. *In situ Phase Analysis of the Thermal Decomposition Products of Zirconium Salts* / G. Štefanić, B. Gržeta, S. Popović, S. Musić // *Croatica Chemica Acta*. – 1999. – Vol. 72, № 2–3. – P. 395–412.

283. *Influence of carbon on phase stability of tetragonal  $ZrO_2$*  / H. Xiang, X. Lu, J. Li, J. Chen, Y. Zhou // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, № 4. – P. 5645–5651.

284. *Patil, S. B. Influence of Ethanol Amount During Washing on Deagglomeration of Co-Precipitated Calcined Nanocrystalline 3 YSZ Powders* / S. B.

Patil, A. K. Jena, P. Bhargava // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2013. – Vol. 10. – P. 247–257.

285. *Konsztowicz, K. J. Effects of heteroflocculation of powders on mechanical properties of zirconia alumina composites / K. J. Konsztowicz, R. Langlois // Journal of materials science*. – 1996. – Vol. 31., №. 6. – P. 1633–1641.

286. *Elaboration of alumina-zirconia composites: Role of the zirconia content on the microstructure and mechanical properties / V. Naglieri, P. Palmero, L. Montanaro, J. Chevalier // Materials*. – 2013. – Vol. 6, № 5. – P. 2090–2102.

287. *Tas, A. C. Phase Relations in the System  $Ce_2O_3-Al_2O_3$  in Inert and Reducing Atmospheres / A.C. Tas, M. Akinc // Journal of the American Ceramic Society*. – 1994. – Vol. 77, №. 11. – P. 2961-2967.

288. *Thermodynamic prediction of the nonstoichiometric phase  $Zr_{1-z}Ce_zO_{2-x}$  in the  $ZrO_2-CeO_{1.5}-CeO_2$  system / S. Huang, L. Li, J. Vleugels, P. Wang, O. Van der Biest // Journal of the European Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 23, № 1. – P. 99–106.

289. *Tian, M. Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performance / M. Tian, X. D. Wang, T. Zhang // Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol. 6., №. 7. – P. 1984–2004.

290. *A dilatometric study of the martensitic transformation of zirconia containing 1.8~ 2.0 mol% yttria / L. X. Ding, L. Wang, M. Nagashima, M. Hayakawa // Materials Transactions*. – 2001. – Vol. 42, № 3. – P. 450–452.

291. Гаврилова, Н. Н., Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая; РХТУ им. Д. И. Менделеева, – Москва : Изд-во РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 52 с.

292. *X-ray diffraction and atomic force microscopy study in aged zirconia-toughened alumina composite with dispersion of  $m-ZrO_2$  nanoparticles / A. Reyes-Rojas, E. Torres-Moye, O. Solís-Canto, A. Aguilar-Elguézabal, M. H. Bocanegra-Bernal // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2012. – Vol. 35. – P. 270-278.

293. *On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications / J. Chevalier,*

S. Grandjean, M. Kuntz, G. Pezzotti // *Biomaterials*. – 2009. – Vol. 30, №. 29. – P. 5279-5282.

294. *Comparative ageing behaviour of commercial, unworn and worn 3Y-TZP and zirconia-toughened alumina hip joint heads* / T. Douillard, J. Chevalier, A. Descamps-Mandine, I. Warner, Y. Galais, P. Whitaker, J.J. Wu, Q. Q. Wang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – Vol. 32, №. 8. – P. 1529-1540.

295. *Low-temperature aging behavior of alumina-toughened zirconia* / J. Schneider, S. Begand, R. Kriegel, C. Kaps, W. Glien, T. Oberbach // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – Vol. 91, №. 11. – P. 3613-3618.

296. *Elshazly, E. S. Alumina effect on the phase transformation of 3Y-TZP ceramics* / E. S. Elshazly, M. E. S. Ali, S. M. El-Hout // *Journal of materials science & technology*. – 2008. – Vol. 24, №. 6. – P. 873.

297. *Rhombohedral Phase in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partially-Stabilized ZrO<sub>2</sub>* / Y. Kitano, Y. Mori, A. Ishitani, T. Masaki // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1988. – Vol. 71, №. 1. – P. 34-C-36.

298. *Curtis, A. R. The influence of surface modification techniques on the performance of a Y-TZP dental ceramic* / A. R. Curtis, A. J. Wright, G. J. P. Fleming // *Journal of dentistry*. – 2006. – Vol. 34, №. 3. – P. 195-206.

299. *Post-hot isostatic pressing: A healing treatment for process related defects and laboratory grinding damage of dental zirconia?* / S. S. Scherrer, M. Cattani-Lorente, S. Yoon, L. Karvonen, S. Pokrant, F. Rothbrust, J. Kuebler // *Dental Materials*. – 2013. – Vol. 29, №. 9. – P. 180–190.

300. *Surface roughness and EDS characterization of a Y-TZP dental ceramic treated with the CoJet™ Sand* / M. C. Lorente, S. S. Scherrer, J. Richard, R. Demellayer, M. Amez-Droz, H. A. Wiskott // *Dental Materials*. – 2010. – Vol. 26, №. 11. – P. 1035–1042.

301. *Kondoh, J. Origin of the hump on the left shoulder of the X-ray diffraction peaks observed in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-fully and partially stabilized ZrO<sub>2</sub>* / J. Kondoh // *Journal of alloys and compounds*. – 2004. – Vol. 375, №. 1–2. – P. 270–282.

302. *Effect of Aging on Ytria-Stabilized Zirconia: III. A Study of the Effect of Local Structures on Conductivity* / J. Kondoh, S. Kikuchi, Y. Tomii, Y. Ito // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – Vol. 145, №. 5. – P. 1550–1560.

303. Virkar, A. V. *Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia* / A. V. Virkar, R. L. K. Matsumoto // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1986. – Vol. 69, №. 10. – P. 224–226.

304. *The role of ferroelasticity in toughening of brittle materials* / A. V. Virkar, J. F. Jue, P. Smith, K. Mehta, K. Prettyman // *Phase Transitions: A Multinational Journal*. – 1991. – Vol. 35., №. 1. – P. 27–46.

305. *Microstructural investigation of the aging behavior of (3Y-TZP)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites* / S. Deville, J. Chevalier, C. Dauvergne, G. Fantozzi, J. F. Bartolomé, J. S. Moya, R. Torrecillas // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – Vol. 88, № 5. – P. 1273–1280.

306. Kern, F. *The influence of stabilizer concentration on the mechanical properties of alumina-17 vol% zirconia (0.6Y-2Y) composites* / F. Kern, S. Koummarasy, R. Gadow // *Journal of Ceramic Science and Technology*. – 2016. – Vol. 7, № 3. – P. 295–300.

307. Структура и механические свойства керамических материалов системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> / С. В. Веселов, Н. С. Стукачева, Р. И. Кузьмин, Н. Ю. Черкасова, М. Ю. Перепелкин, А. Л. Мызь // *Научный вестник Новосибирского государственного технического университета*. – 2016. – №. 4. – С. 207–217.

308. *Comparison of the low temperature degradation properties of two Y-TZP ceramics for dental applications* / Y. F. Yi, N. Wen, X. L. Wang, L. Q. Shao, C. Wang // *Key Engineering Materials*. – 2012. – Vol. 492. – P. 107–111.

309. *Influence of low temperature aging on the flexural strength of Y-TZP ceramics* / C. Wang, L. M. Dong, Y. F. Yi, N. Wen, Q. F. Zan, J. M. Tian // *Key Engineering Materials*. – 2012. – Vol. 512. – P. 1756–1760.

310. *Total hip and knee arthroplasty: on the issue of indications for surgery* / A. A. Vorokov, P. I. Bortulev, V. M. Khaydarov, S. A. Linnik, A. N. Tkachenko // *Pediatric Traumatology, Orthopaedics and Reconstructive Surgery*. – 2020. – Vol. 8, №. 3. – P. 355–364.

311. Анализ изменений качества жизни пациентов, перенесших эндопротезирование тазобедренного сустава / И. Ф. Ахтямов, М. Э. Гурылева, А. И. Юосеф, Г. Г. Гарифуллов, А. Н. Коваленко, С. В. Туренков // *Травматология и ортопедия России*. – 2007. – №. 2. – С. 89–93.

312. Эндопротезирование тазобедренного сустава с использованием пары

трения металл-металл. Результаты, проблемы ведения пациентов / И. И. Шубняков, В. С. Сивков, В. В. Любчак, А. В. Цыбин, Р. В. Малыгин, М. И. Шубняков // *Современные проблемы науки и образования*. – 2017. – №. 5. – С. 178–178.

313. *Merola, M. Materials for hip prostheses: A review of wear and loading considerations / M. Merola, S. Affatato // Materials*. 2019. – Vol. 12, № 3. – P. 495.

314. *Systemic cobalt toxicity from total hip arthroplasties: review of a rare condition Part 1-history, mechanism, measurements, and pathophysiology / A. C. Cheung, S. Banerjee, J. J. Cherian, F. Wong, J. Butany, C. Gilbert, C. Overgaard, K. Syed, M. G. Zywiell, J. J. Jacobs, M. A. Mont // The bone & joint journal*. – 2016. – Vol. 98, №. 1. – P. 6–13.

315. *The relationship between polyethylene wear and periprosthetic osteolysis in total hip arthroplasty at 12 years in a randomized controlled trial cohort / J. A. Broomfield, T. T. Malak, G. E. Thomas, A. J. Palmer, A. Taylor, S. Glyn-Jones, // The Journal of arthroplasty*. – 2017. – Vol. 32, №. 4. – P. 1186-1191.

316. *Ceramic-on-ceramic bearings in total hip arthroplasty / B. E. Bierbaum, J. Nairus, D. Kuesis, J. C. Morrison, D. Ward // Clinical Orthopaedics and Related Research*. – 2002. – Vol. 405. – P. 158–163.

317. *Reliability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications / J. Chevalier, P. Taddei, L. Gremillard, S. Deville, G. Fantozzi, J. F. Bartolomé, C. Pecharroman, J. S. Moya, L. A. Diaz, R. Torrecillas, S. Affatato // J. of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2011. – Vol. 4, № 3. – P. 303–314.

318. *Garino, J. P. Ceramic component fracture: trends and recommendations with modern components based on improved reporting methods / J. P. Garino // Bioceramics and alternative bearings in joint arthroplasty: Steinkopff, 2005. – P. 157–168.*

319. *Rehmer, A. Influence of assembly procedure and material combination on the strength of the taper connection at the head–neck junction of modular hip endoprotheses / A. Rehmer, N. E. Bishop, M. M. Morlock // Clinical Biomechanics*. – 2012. – Vol. 27. – №. 1. – P. 77–83.

320. *Piconi, C. Alumina / C. Piconi // Comprehensive Biomaterials II*. –2017. – Vol. 1. – P. 92–121.

321. *PE wear in ceramic/PE bearing surface in total knee arthroplasty: clinical*

*experiences of more than 24 years / H. Oonishi, S. C. Kim, M. Kyomoto, M. Iwamoto, M. Ueno // Bioceramics and alternative bearings in joint arthroplasty: Steinkopff, 2006. – P. 101–110.*

322. *Bocanegra-Bernal, M. H. Hot isostatic pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics / M. H. Bocanegra-Bernal // Journal of materials science. – 2004. – Vol. 39, № 21. – P. 6399–6420.*

323. *Dense single-phase  $\beta$ -sialon ceramics by glass-encapsulated hot isostatic pressing / T. Ekström, P. O. Käll, M. Nygren, P. O. Olsson // Journal of materials science. – 1989. – Vol. 24, № 5. – P. 1853–1861.*

324. *Atkinson, H. V. Fundamental aspects of hot isostatic pressing: an overview / H. V. Atkinson, S. Davies // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2000. – Vol. 31, № 12. – P. 2981–3000.*

325. *Hirano, M. Fracture toughness, strength and Vickers hardness of yttria-ceria-doped tetragonal zirconia/alumina composites fabricated by hot isostatic pressing / M. Hirano, H. Inada // J. Mater. Sci. Lett. – 1992. – Vol. 27, № 13. – P. 3511–3518.*

326. *Rice, R.W. Porosity of Ceramics: Properties and Applications / R.W. Rice // CRC Press, 1998. – 560 p.*

327. *Rice, R.W. Grain size and porosity dependence of ceramic fracture energy and toughness at 22 °C / R.W. Rice // Journal of materials science. – 1996. – Vol. 31, № 8. – P. 1969–1983.*

328. *Kellett, B. J. Experiments on pore closure during hot isostatic pressing and forging / B. J. Kellett, F. F. Lange // Journal of the American Ceramic Society. – 1988. – Vol. 71, № 1. – P. 7–12.*

329. *Влияние режимов предварительного свободного спекания  $Al_2O_3$ -(3Y)ZrO<sub>2</sub> керамики на структуру и свойства заготовок для последующего ГИП / Р. И. Кузьмин, С. В. Веселов, Н. Ю. Черкасова, А. В. Фелофьянова, В. И. Квашнин, Е. Д. Зыкова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2018. – № 11–12. – С. 16–21.*

330. *Whitney, D. Ceramic Cutting Tools / D. Whitney // Comprehensive Hard Materials. – 2014. – Vol. 2. – P. 491–505.*

331. *Study on toughness mechanism of ceramic cutting tools / Q. Like, L. Xikun, Q. Guanming, M. Weimin, S. Yanbin, Y. Huadong // Journal of Rare Earths. – 2007. – Vol. 25. – P. 309–316.*

## Приложение «А»

### Акт промышленного внедрения результатов научно-исследовательской работы

<p>Утверждаю: Генеральный директор АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»</p>  <p>Н.Н. Кравчук</p>  <p>« 11 » 09 2014 г.</p>	<p>Утверждаю: Проректор Новосибирского государственного технического университета по научной работе, профессор</p>  <p>А.Г. Вострецов</p>  <p>20 09 г.</p>
--	--

#### АКТ

#### промышленного внедрения результатов научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» (НГТУ) в рамках договора № 02.G25.31.0060 от 12.02.2013 г. между ХК ПАО «НЭВЗ-Союз» и Министерством образования и науки РФ, заключенными в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 г. Цель работы заключалась в разработке составов и технологий импортозамещающего производства композиционных керамических материалов нового поколения для изделий медицинского назначения, замещающих металлоимплантаты. Основными изделиями, определяющими необходимый комплекс свойств разрабатываемых керамик, являлись эндофиксаторы для остеосинтеза шейного отдела позвоночника и компоненты эндопротеза тазобедренного сустава.

В рамках выполненных научных исследований сотрудниками кафедры к.т.н. С.В. Веселовым, к.т.н. Н.С. Стукачевой, аспирантами Р.И. Кузьминым, Н.Ю. Черкасовой, А.В. Фелюфьяновой, инженерами В.И. Квашниным, Е.Д. Зыковой, З.А. Карповичем под руководством д.т.н., профессора А.А. Батаева и д.т.н., профессора В.А. Батаева разработаны составы керамических материалов и промышленные технологические процессы изготовления биокерамики. Разработанные керамические материалы обладают пределом прочности при изгибе в диапазоне до 1250 МПа, твердость по Виккерсу не менее 18 ГПа, вязкость разрушения на уровне  $5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Указанные основные свойства разработанных биокерамик соответствуют требованиям ГОСТ Р ИСО 6474-2 – 2014 для компонентов эндопротезов тазобедренного сустава.

С учетом особенностей конструирования изделий с применением керамики в проекте были разработаны имплантаты типа А.1.1 и А.1.2 (шурупы и пластины, фиксирующие для сегментов позвоночника) ГОСТ Р ИСО 14602, а также узел трения (пара сопряжения головка – вкладыш) эндопротеза тазобедренного сустава. Разработанные керамические материалы и технология изготовления изделий из них используются АО

«НЭВЗ-КЕРАМИКС» для крупносерийного производства медицинских изделий. На сегодняшний день предприятие выпустило более 4 000 керамических головок для эндопротезов тазобедренного сустава, стоимость которых на 20 % ниже зарубежных аналогов, что позволило занять 3 % доли российского рынка. При сотрудничестве с ФГБУ «ННИИТО им. Я.Л. Цивьяна» было проведено более 3 000 хирургических операций по лечению остеоартроза с установкой эндопротезов с разработанными керамическими компонентами.

От АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»  
Технический директор



А.В. Татарский

От НГТУ  
Заведующий кафедрой материаловедения  
в машиностроении, д.т.н., профессор



В.Г. Буров



## Приложение «Б»

## Патент на полезную модель «Эндопротез коленного сустава»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**ПАТЕНТ**  
НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ  
№ 179634

**ЭНДОПРОТЕЗ КОЛЕННОГО СУСТАВА**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский государственный технический университет" (RU)*

Авторы: *с.м. на обороте*

Заявка № 2017135737  
Приоритет полезной модели 06 октября 2017 г.  
Дата государственной регистрации в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 21 мая 2018 г.  
Срок действия исключительного права на полезную модель истекает 06 октября 2027 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности



Г.П. Изhev



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11)**179 634**<sup>(13)</sup> **U1**(51) МПК  
*A61F 2/38* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ**(52) СПК  
*A61F 2/38* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017135737, 06.10.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
06.10.2017Дата регистрации:  
21.05.2018Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 06.10.2017

(45) Опубликовано: 21.05.2018 Бюл. № 15

Адрес для переписки:  
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, НГТУ,  
Патентно-лицензионный отдел

(72) Автор(ы):

Веселов Сергей Викторович (RU),  
Тюрин Андрей Геннадиевич (RU),  
Рахмиянов Харис Магсуманович (RU),  
Иванцовский Владимир Владимирович (RU),  
Скиба Вадим Юрьевич (RU),  
Медведко Олег Викторович (RU),  
Семанцова Екатерина Станиславовна (RU),  
Аникеева Ирина Леонидовна (RU),  
Черкасова Нина Юрьевна (RU),  
Кузьмин Руслан Изатович (RU),  
Локтионов Александр Анатольевич (RU),  
Рахмиянов Андрей Харисович (RU),  
Батаев Анатолий Андреевич (RU),  
Батаев Владимир Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Новосибирский  
государственный технический университет"  
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 87621 U1, 20.10.2009. RU  
2012147725 A, 20.05.2014. RU 2592659 U1,  
27.07.2016. US 7255715 B2, 14.08.2007. US  
2004162620 A1, 19.08.2004.

(54) ЭНДОПРОТЕЗ КОЛЕННОГО СУСТАВА

(57) Реферат:

Полезная модель относится к медицине, а именно к травматологии и ортопедии, и может быть использована при эндопротезировании коленного сустава. Эндопротез коленного сустава включает феморальный компонент, тибиальный компонент с опорной ножкой для фиксации в метаэпифизе большеберцовой кости и съемный полимерный вкладыш. Вкладыш имеет конгруэнтную поверхность для скользящего контакта с суставной поверхностью

феморального компонента и ротационную коническую ножку для скользящего контакта с коническим углублением опорной ножки тибиального компонента. На поверхности вкладыша, контактирующей с суставной поверхностью феморального компонента, имеются открытые поровые каналы в количестве от 5 до 25% от площади поверхности скольжения, размером от 0,1 до 200 мкм. Технический результат, достигаемый заявляемым

RU 179634 U1

RU 179634 U1

## Приложение «В»

## Патент на полезную модель «Керамический композиционный материал»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ  
НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ  
№ 189195

**КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ**

Патентообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Новосибирский государственный технический университет" (RU)*

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2018139642  
Приоритет полезной модели 12 ноября 2018 г.  
Дата государственной регистрации в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 15 мая 2019 г.  
Срок действия исключительного права на полезную модель истекает 12 ноября 2028 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности



Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11)**189 195<sup>(13)</sup> U1**(51) МПК  
C04B 35/119 (2006.01)ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК

C04B 35/119 (2019.02); C04B 35/78 (2019.02); C04B 35/6455 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018139642, 12.11.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.11.2018Дата регистрации:  
15.05.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.11.2018

(45) Опубликовано: 15.05.2019 Бюл. № 14

Адрес для переписки:

630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,  
НГТУ

(72) Автор(ы):

Веселов Сергей Викторович (RU),  
Тюрин Андрей Геннадиевич (RU),  
Рахмиянов Харис Магсуманович (RU),  
Иванцовский Владимир Владимирович (RU),  
Медведко Олег Викторович (RU),  
Кузьмин Руслан Изатович (RU),  
Аникеева Ирина Леонидовна (RU),  
Черкасова Нина Юрьевна (RU),  
Локтионов Александр Анатольевич (RU),  
Рахмиянов Андрей Харисович (RU),  
Батаев Владимир Андреевич (RU),  
Рахмиянов Константин Харисович (RU),  
Смирнов Александр Игоревич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Новосибирский  
государственный технический университет"  
(RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 2012/0163744 A1, 28.06.2012. RU  
2502705 C2, 27.12.2013. RU 2569525 C2,  
27.11.2015. US 8932971 B2, 13.01.2015.**(54) КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ**

(57) Реферат:

Полезная модель относится к керамическим композиционным материалам, в частности к дисперсно-упрочненным материалам, сочетающим высокую прочность, трещиностойкость и твердость, и может быть использована в медицине при производстве имплантатов.

Задача (технический результат) предлагаемой полезной модели заключается в разработке керамического композиционного материала, сочетающего высокую прочность, трещиностойкость и твердость.

Поставленная задача достигается тем, что композиционный керамический материал состоит из матрицы и трех видов упрочнителей: в качестве матрицы субмикронный (диапазон размеров от 0,2 до 1 мкм) порошок оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), в качестве первого упрочнителя - армирующие субмикронные (диапазон размеров от 0,1 до 0,8 мкм) частицы диоксида циркония ( $ZrO_2$ ), в качестве второго упрочнителя - пластинчатая фаза, состоящая из алюмината стронция ( $SrAl_2O_9$ ), имеющая длину пластинок от 1 до 5 мкм и ширину от 0,2 до 1 мкм, в качестве третьего

RU 189195 U1

RU 189195 U1

## Приложение «Г»

## Акт промышленного внедрения результатов научно-исследовательской работы

Утверждаю:  
Генеральный директор  
АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»  
  
Н.Н. Кравчук  
« 11 » 09 2019 г.



Утверждаю:  
Проректор Новосибирского  
Государственного технического  
университета по научной работе,  
профессор  
А.Г. Вострецов  
« 11 » 09 2019 г.



АКТ  
промышленного внедрения результатов  
научно-исследовательской работы


Научно-исследовательская работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» (НГТУ) в рамках договора № 02.G25.31.0144 от 01.12.2015 г. между АО «НЭВЗ-Керамикс» и Министерством образования и науки РФ, заключенными в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 218 от 09.04.2010 г.

Цель работы заключалась в разработке состава и технологии импортозамещающего производства композиционного керамического материала нового поколения для изделий медицинского назначения, замещающих металлоимплантаты. Основным изделием, определяющим необходимый комплекс свойств разрабатываемой биокерамики, являлся эндопротез коленного сустава.

В рамках выполненных научных исследований сотрудниками кафедры к.т.н. С.В. Веселовым, к.т.н. Н.С. Стукачевой, аспирантами Р.И. Кузьминым, Н.Ю. Черкасовой, А.В. Фелюфьяновой, инженерами В.И. Квашниным, Е.Д. Зыковой, З.А. Карповичем под руководством д.т.н., профессора А.А. Батаева и д.т.н., профессора В.А. Батаева разработан новый состав керамического материала и промышленная технология изготовления биокерамики. Проведенные механические испытания нового биосовместимого композиционного керамического материала, изготовленного в заводских условиях, показали предел прочности при изгибе в диапазоне 1400 – 1690 МПа (протоколы испытаний на предприятии № 3606 от 24.09.2019 г. и № 4151 от 29.10.2019 г.), твердость по Виккерсу не менее 16,5 ГПа и вязкость разрушения в диапазоне 6,6 – 8,7 МПа·м<sup>1/2</sup>. Указанные основные свойства характеризуют разработанную биокерамику как обладающую сверхвысокой прочностью (в соответствии с ISO 6474-2:2012(E) и ГОСТ Р ИСО 6474-2 – 2014) и определяют в качестве назначения для элементов, испытывающих высокие нагрузки, в конструкциях эндопротезов коленного сустава.

На основании высокого комплекса механических свойств разработанной керамики создана конструкция нового поколения для эндопротеза коленного сустава. Разработанный керамический материал и технология изготовления эндопротеза коленного сустава с его использованием прошли приемочные испытания на предприятии АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» и в настоящее время используются при освоении технологического процесса крупносерийного изделия.

От АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»  
Технический директор

  
А.В. Татарский

От НГТУ

Заведующий кафедрой материаловедения  
в машиностроении, д.т.н., профессор

  
В.Г. Буров

## Приложение «Д»

## Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы в АО «Геологика»

«УТВЕРЖДАЮ»  
 Директор АО «Геологика»  
 Козеева Н.Р.  
 15 июня 2016 2016 г.



«УТВЕРЖДАЮ»  
 Проректор по научной работе НГТУ  
 Вострецов А.Т.  
 16 июня 2016 2016 г.



АКТ  
 промышленных испытаний результатов  
 научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» (НГТУ). За основу разработки взяты результаты научных исследований, выполненных к.т.н. С.В. Веселовым, Ю.Н. Амосовой, Р.И. Кузьминым и Н.Ю. Черкасовой.

Исследования заключались в разработке составов защитных покрытий и технологических режимов их формирования на стальных изделиях. Разработанные составы представляют собой смеси, содержащие упрочняющую фазу из карбидов и нитридов металлов для обеспечения высокой износостойкости рабочих поверхностей изделий и связующую многокомпонентную матрицу, обеспечивающую высокую коррозионную стойкость и устойчивость покрытия к ударным нагрузкам, а также адгезию с основным металлом. Адаптированная технология электрофоретического нанесения материала покрытия с последующим жидкофазным спеканием (в части разработки технологических режимов) позволяет упрочнять изделия сложной формы и различного химического состава в мелкосерийном и серийном производстве.

На производственной базе АО «Геологика» были проведены испытания плунжерных насосов марки ЛН-400-200 с применением упрочненного покрытием плунжеров. Условия эксплуатации плунжерных насосов предполагают непосредственный контакт с перекачиваемыми агрессивными жидкостями, содержащих абразивные частицы. Основными факторами, приводящими к быстрому выходу изделий из строя, являются интенсивный износ и коррозия рабочих поверхностей плунжерных насосов. Вследствие этого рабочая поверхность плунжера насоса должна обладать повышенной коррозионной стойкостью, а также высокой поверхностной твердостью и износостойкостью.

Для проведения испытания была подготовлена партия плунжерных (8 штук) из нержавеющей стали 12X18H10T содержащих на рабочей поверхности разработанное упрочняющее покрытие. Анализ рабочих поверхностей плунжерных, проработавших продолжительное время в условиях агрессивной среды (вода с минерализацией до 300 г/л, давление до 40 МПа), свидетельствует об отсутствии следов коррозии и износа по сравнению со стандартными плунжерами из стали 95X18 в термообработанном состоянии.

На сегодняшний день предприятием изготовлено и реализовано 7 двухплунжерных насосов, укомплектованных плунжерами с покрытием. Предприятие устанавливает данные плунжеры в насосы, поставляемые для работы с особо агрессивными загрязненными жидкостями.

Технический директор АО «Геологика»

М.А. Третьяков

Зам. заведующего кафедрой  
 «Материаловедение в машиностроении»  
 НГТУ, д.т.н., профессор





В.А. Батаев

Доцент кафедры  
 «Материаловедение в машиностроении»  
 к.т.н.

С.В. Веселов

## Приложение «Е»

### Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы в ООО «Гло-Бел лаб»

<p>«УТВЕРЖДАЮ»</p> <p>Генеральный директор ООО «Гло-Бел лаб»</p> <p> Николашев В.В.</p> <p>2016 г.</p> 	<p>«УТВЕРЖДАЮ»</p> <p>Проректор по научной работе НГТУ</p> <p> Востретцов А.Г.</p> <p>2016 г.</p> 
<p><b>АКТ</b></p> <p>промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы</p>	
<p>Научно-исследовательская работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» (НГТУ). За основу разработки взяты результаты научных исследований, выполненных к.т.н. С.В. Веселовым, Ю.Н. Амосовой, Р.И. Кузьминым и Н.Ю. Черкасовой.</p> <p>Исследования заключались в разработке составов защитных покрытий и технологических режимов их формирования на стальных изделиях. Разработанные составы представляют собой смеси керамических и металлокерамических порошков, которые обеспечивают необходимый уровень твердости и износостойкости поверхностного слоя рабочих поверхностей изделий при одновременно высокой коррозионной стойкости и адгезии с основным металлом. Адаптированная технология электрофоретического нанесения материала покрытия с последующим жидкофазным спеканием позволяет упрочнять изделия сложной формы и различного химического состава в мелкосерийном и серийном производстве.</p> <p>На производственной базе Общество с ограниченной ответственностью «Гло-Бел лаборатория» были проведены испытания штоков плунжерных насосов с применением упрочняющего покрытия. Эксплуатация данных штоков предполагает работу в паре с уплотнением и направляющей втулкой в следующих условиях: давление жидкости до 100 МПа, класс чистоты жидкости 2 по ГОСТ 17216-2001, коррозионная активность соответствует раствору 100 г/л NaCl в воде. Основными факторами, приводящими к быстрому выходу изделий из строя,</p>	

являются: наличие твердых частиц в перекачиваемой жидкости, износ штока из-за трения о направляющую втулку и уплотнение, коррозионная активность жидкости.

Для проведения испытания была подготовлена партия штоков из нержавеющей стали 12X18H10T содержащих на рабочей поверхности разработанное упрочняющее покрытие. Сравнительные испытания были проведены в условиях промышленной эксплуатации. В результате проведенных работ было установлено, что штоки выдержали испытание: при работе штоков с покрытием их износостойкость и коррозионная стойкость соответствует деталям, целиком изготовленным из твердого сплава и более чем в 5 раз (по показателю износостойкости) превосходит аналогичные изделия, выполненные из нержавеющей стали. Сравнение с изделиями, изготовленными из высокопрочной стали не производили в связи с их низкой коррозионной стойкостью в данных условиях.

На сегодняшний день предприятием изготовлено и реализовано 10 плунжерных насосов, укомплектованных штоками с покрытием.

Ведущий конструктор

ООО «Гло-Бел лаб»

 А.В. Исупов

Зам. заведующего кафедрой

«Материаловедение в машиностроении»

НГТУ, д.т.н., профессор

 В.А. Батаев

Доцент кафедры

«Материаловедение в машиностроении»

к.т.н.

 С.В. Веселов



## Приложение «Ж»

Патент на изобретение «Способ получения композиционного материала на  
основе  $Al_2O_3-TiCN$ »

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2707216

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО  
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  $Al_2O_3 - TiCN$

Патентообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НОВОСИБИРСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"  
(RU)**

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2019130481

Приоритет изобретения 27 сентября 2019 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 25 ноября 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 27 сентября 2039 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 707 216**<sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК  
C01G 23/00 (2006.01)  
C01B 32/921 (2017.01)  
C01B 21/072 (2006.01)  
C01B 21/076 (2006.01)  
C30B 29/38 (2006.01)  
C01F 7/02 (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК

C01G 23/002 (2019.08); C01B 32/921 (2019.08); C01B 21/072 (2019.08); C01B 21/0765 (2019.08); C30B 29/38 (2019.08); C01F 7/02 (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019130481, 27.09.2019

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
27.09.2019

Дата регистрации:  
25.11.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 27.09.2019

(45) Опубликовано: 25.11.2019 Бюл. № 33

Адрес для переписки:

630073, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20,  
НГТУ

(72) Автор(ы):

Веселов Сергей Викторович (RU),  
Янпольский Василий Васильевич (RU),  
Тюрин Андрей Геннадиевич (RU),  
Черкасова Нина Юрьевна (RU),  
Батаев Владимир Андреевич (RU),  
Буров Владимир Григорьевич (RU),  
Кузьмин Руслан Изатович (RU),  
Квашнин Вячеслав Игоревич (RU),  
Зыкова Екатерина Дмитриевна (RU),  
Карпович Захар Алексеевич (RU),  
Фелюфьянова Анна Владиславовна (RU),  
Виноградов Алексей Александрович (RU),  
Максимов Руслан Александрович (RU),  
Батаев Анатолий Андреевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ "НОВОСИБИРСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: US 5213731 A, 25.05.1993. US 5682595  
A, 28.10.1997. RU 2525538 C1, 20.08.2014. RU  
2696955 C2, 07.08.2019.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  $Al_2O_3$ -TiCN

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству композиционного материала на основе  $Al_2O_3$ -TiCN и может быть использовано в инструментальной промышленности при производстве сменных многогранных режущих пластин. Для получения композиционного материала осуществляют подготовку порошковой смеси шихты, состоящей из порошка  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , легированного 0,5-1,0 мас.%  $Y_2O_3$  и 0,1-0,5 мас.%

MgO, и порошка TiCN при следующем соотношении компонентов, мас. %: 60-80  $\alpha$ - $Al_2O_3$  и 20-40 TiCN. Изготавливают из исходных порошков  $Al_2O_3$  и TiCN водные суспензии с последующим диспергированием. Смешивают суспензии в шаровой мельнице. Вводят в 1 мас.% поливиниловый спирт, гранулируют порошки путем распыления готовой суспензии в жидкий азот с последующей лиофильной сушкой.

## Приложение «З»

Патент на изобретение «Способ получения высокоплотного  
композиционного материала на основе  $Al_2O_3-TiCN$ »

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2741032

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНОГО  
КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  $Al_2O_3$   
-  $TiCN$** 

Патентообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(RU)**

Авторы: *см. на обороте*

Заявка № 2020115139

Приоритет изобретения 30 апреля 2020 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 22 января 2021 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 30 апреля 2040 г.

Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Ильин



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 741 032** <sup>(13)</sup> **C1**

(51) МПК  
C22C 29/12 (2006.01)  
B22F 3/12 (2006.01)  
C04B 35/103 (2006.01)  
C01G 23/00 (2006.01)

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(52) СПК

C22C 29/12 (2020.08); B22F 3/12 (2020.08); C04B 35/103 (2020.08); C01G 23/00 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2020115139, 30.04.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
30.04.2020Дата регистрации:  
22.01.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.04.2020

(45) Опубликовано: 22.01.2021 Бюл. № 3

Адрес для переписки:

630073, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20,  
Батаев Анатолий Андреевич

(72) Автор(ы):

Веселов Сергей Викторович (RU),  
Ямпольский Василий Васильевич (RU),  
Карагедов Гарегин Раймондович (RU),  
Тюрин Андрей Геннадиевич (RU),  
Кузьмин Руслан Изатович (RU),  
Лазарев Алексей Олегович (RU),  
Квашнин Вячеслав Игоревич (RU),  
Зыкова Екатерина Дмитриевна (RU),  
Карпович Захар Алексеевич (RU),  
Виноградов Алексей Александрович (RU),  
Максимов Руслан Александрович (RU),  
Батаев Владимир Андреевич (RU),  
Батаев Анатолий Андреевич (RU),  
Буров Владимир Григорьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО  
ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ» (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2707216 C1, 25.11.2019. RU  
2525538 C1, 20.08.2014. RU 2696955 C2,  
07.08.2019. US 5213731 A1, 25.05.1993. CN  
104480364 A, 01.04.2015. CN 100586896 C,  
03.02.2010.

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА  
ОСНОВЕ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiCN**

(57) Реферат:

Изобретение относится к порошковой металлургии, в частности, к получению высокоплотного композиционного материала на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiCN. Может использоваться для изготовления сменных многогранных режущих пластин. Проводят сухое прессование порошковой шихты, содержащей, мас. %: 20-40

TiCN и 60-80 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированного 0,5-1,0 мас. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,1-0,5 мас. % MgO, с получением прессовки. Осуществляют предварительную термическую обработку прессовки путем нагрева от комнатной температуры до 300-900°C со скоростью до 50°C/мин и выдержки в потоке реакционной смеси газов для формирования


RU 2 741 032 C 1

RU 2 741 032 C 1

## Приложение «И»

## Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе

УТВЕРЖДАЮ  
Первый проректор НГТУ,  
к.т.н., доцент  
В. В. Янпольский  
*В. В. Янпольский* 2021 г.



АКТ  
внедрения результатов диссертационной работы  
аспиранта Р. И. Кузьмина в учебный процесс

При выполнении диссертационной работы Кузьминым Русланом Изатовичем выполнен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, посвященных установлению влияния метастабильности тетрагонального диоксида циркония на структуру и свойства аломоциркониевой керамики. Результаты исследований опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК, а также изданиях, индексируемых научными библиографическими базами данных *Web of Science* и *Scopus*.

Результаты диссертационной работы Кузьмина Р. И. используются в учебном процессе на механико-технологическом факультете в Новосибирском государственном техническом университете при подготовке бакалавров по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» и 28.03.02 «Нанонинженерия» в лекционных курсах и проведении лабораторных работ по дисциплинам «Физические методы исследования материалов», «Физические и механические свойства материалов» и «Наноструктурированные керамические материалы»..

Декан механико-технологического факультета, к.т.н., доцент



А. Г. Тюрин