

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
государственный университет»

На правах рукописи



Клевцова Екатерина Владимировна

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ZrO_2 - Y_2O_3 , ПОЛУЧЕННЫХ
ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ
ВОЗДЕЙСТВИЕМ, И КЕРАМИК НА ИХ ОСНОВЕ**

05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор Кульков Сергей Николаевич

Томск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1 Способы получения ультрадисперсных порошков оксидов металлов и керамики на их основе.....	15
1.1 Синтез ультрадисперсных порошков оксидов металлов.....	15
1.2 Особенности формирования коллоидных систем при ультразвуковом и микроволновом воздействиях.....	38
1.3 Формирование структуры и свойств оксидных материалов при длительном хранении.....	46
1.4 Фазовые превращения в материалах на основе диоксида циркония....	49
1.5 Получение керамических материалов на основе ультрадисперсных порошков.....	54
1.6 Деформационное поведение керамических материалов на основе оксидов металлов.....	61
2 Постановка задачи, материалы и методики исследований.....	65
2.1 Постановка задачи.....	65
2.2 Материалы для исследований.....	69
2.3 Методики и методы исследований.....	74
3 Свойства, структура и фазовый состав порошков $ZrO_2-Y_2O_3$	78
3.1 Морфология частиц и структурно-фазовое состояние порошковой системы $ZrO_2-Y_2O_3$, полученной методом прямого химического осаждения.....	79
3.2 Морфология частиц, структурно-фазовое состояние и свойства порошковой системы $ZrO_2-Y_2O_3$, полученной методом обратного химического осаждения.....	81
3.3 Структурно-фазовое состояние порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом обратного осаждения, и их изменения после отжигаов	99
3.4 Оценка энергии активации фазовых переходов и процесса роста зерна	

ZrO ₂ при отжигах в широком температурном интервале.....	102
3.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрические исследования порошков ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	104
4 Структура, фазовый состав и механические свойства спечённых керамик	113
4.1 Структура и фазовый состав керамики ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	113
4.2 Механические свойства керамики ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	132
Выводы.....	139
Список сокращений и условных обозначений.....	144
Список литературы.....	145
Приложение.....	167

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Порошки оксидов металлов находят всё большее применение в производстве различных типов керамик. Технологии получения нанопорошков должны позволять синтезировать высококачественные порошки с требуемыми морфологией и размерной однородностью при сохранении чистоты и гомогенности состава [1, 2]. Эти характеристики во многом определяют последующие стадии технологического процесса получения керамик, а в конечном итоге – их микроструктуру. Однородная форма частиц и узкое распределение их по размерам позволяют существенно уменьшить дефектность микроструктуры керамики благодаря улучшению текучести нанопорошка. Однако ни один из известных методов синтеза нанопорошков, в частности, оксидов металлов, не позволяет сочетать высокие показатели требуемого качества получаемого продукта и высокую производительность самого процесса получения. Таким образом, актуальным остается выбор метода получения высокодисперсных порошков оксидов металлов для последующего синтеза керамики на их основе.

Для получения нанокристаллических оксидных порошков в последнее время наиболее часто используют химические методы синтеза [3–7]. Самым распространенным среди них является метод химического осаждения, заключающийся в совместном осаждении компонентов продукта из раствора солей или гидроксидов. Достоинством данного метода является его доступность (не требуется сложное дорогостоящее оборудование). Полученные этим методом порошки характеризуются широким распределением частиц по размерам от 100 нм и более. Размер будущих кристаллических частиц оксидов металлов закладывается посредством полимеризации в гелеобразном осадке гидроксида, а также в процессе сушки осадка и дегидроксилизации гидроксида металла, когда вследствие самопроизвольного уменьшения объема геля, сопровождающегося отделением жидкости, возникают наиболее «жесткие» агломераты, превращающиеся впоследствии в крупные кристаллические частицы. Поэтому

предотвращение или хотя бы минимизация указанных явлений – это важнейшее звено в химической технологии получения наноразмерных порошков.

Одним из наиболее эффективных способов деагломерации частиц порошков, получаемых методом обратного осаждения, является ультразвуковая обработка. Данных о влиянии ультразвуковой обработки на стадии введения раствора солей в раствор-осадитель к настоящему времени нет. Применение ультразвукового воздействия в процессе осаждения на стадии введения раствора солей в раствор-осадитель должно предотвратить локальное изменение pH раствора-осадителя, а, следовательно, увеличить однородность по элементному составу получаемых гидроокисей металлов, увеличить количество зарождающихся частиц и повысить скорость их роста. Это, в свою очередь, должно положительно отразиться на морфологии, структуре и свойствах синтезированных порошков, и керамик на их основе.

Данный способ применим для осаждения порошков диоксида циркония, интерес к которым определяется уникальным сочетанием таких свойств как высокая прочность и вязкость разрушения, коррозионная и износостойкость, огнеупорность, биоинертность и т.д. Усовершенствования технологий синтеза оксидных нанопорошков на основе диоксида циркония позволят значительно облегчить решение ряда технологических задач, связанных с получением износостойкого изделия для работы в условиях высоких температур и больших нагрузок. Однако, использование порошков на основе диоксида циркония с различным содержанием оксида иттрия (до 10 %), в качестве стабилизирующей добавки, ограничено из-за недостаточности экспериментальных данных по их физико-химическим и структурным свойствам. По имеющимся данным [1–13] установлено, что структура, фазовый состав и свойства таких порошков зависят от технологических условий процесса их получения, вида и количества стабилизирующей добавки. До сих пор практически нет данных о детальных исследованиях этих зависимостей. Это связано с тем, что в настоящее время усилия исследователей направлены на изучения порошков и керамик на основе диоксида циркония «сложного состава», когда в качестве добавок используется

более одного оксидного компонента – стабилизатора. Поэтому для расширения областей практического применения порошка диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, всё ещё актуальными остаются исследования, направленные на выявление взаимосвязи «состав – структура – свойства», определение оптимальных технологических режимов синтеза и термообработки порошков для получения на их основе керамики для конкретного применения.

Использование синтезированных порошков на момент их непосредственного приготовления зачастую не представляется возможным из-за географического и других факторов. Так, например, синтез порошковых материалов может осуществляться в одном месте, непосредственное изготовление керамических материалов – в другом. На отгрузку и транспортировку может уходить большое количество времени. Подобные манипуляции сопряжены с нахождением порошков в определенных условиях. Не последнюю роль играет и экономический фактор, связанный с изменением цен на рынке порошковых материалов. Многие организации, занимающиеся изготовлением и изучением керамических материалов на основе оксидов металлов, закупают порошковый материал, так скажем, впрок и используют его по мере необходимости. В свою очередь, длительное хранение таких материалов может существенно изменять их структуру и свойства. Этот факт необходимо учитывать при последующем синтезе керамических изделий на их основе. На сегодняшний день существует множество литературных данных, связанных с изучением структуры и свойств керамических материалов на основе диоксида циркония. Подробного изучения вопроса о влиянии длительного хранения при нормальных условиях порошков на структуру и свойства керамики, на сегодняшний день, практически не существует, однако является весьма необходимым и актуальным.

Степень разработанности темы исследования. Вопросам получения и исследования порошков на основе диоксида циркония посвящено большое количество работ зарубежных и российских ученых – Константиновой Т.Е., Шабановой Г.Н., Young Hwangbo, Qiang Yan, Settu T., Shukla S., Васылькива О.О.,

Дудника Е.В., Морозовой Л.В., Франка М.В., Мескина П.Е., Альмяшевой О.В. и др., в которых подробно исследованы структура и свойства оксидных циркониевых порошков, полученных различными химическими способами и их комбинациями. Многие из работ посвящены проблеме агломерации частиц порошка диоксида циркония, а точнее способам её предотвращения в процессе синтеза методом обратного осаждения с помощью ультразвука [8–13]. К настоящему времени изучено влияние ультразвуковой обработки в процессе получения оксидных порошков на основе диоксида циркония методом обратного осаждения на стадиях получения сформировавшегося гелеобразного осадка, сухого осадка $(Zr,Y)OH$, отожженных порошков. Анализ литературных данных показал, что использование ультразвуковой обработки на данных стадиях не позволяет достичь полного предотвращения агломерации частиц и добиться высокой гомогенности по гранулометрическому составу, поскольку образование агломератов происходит еще на стадии осаждения частиц.

Изложенное выше определило **цель диссертационной работы** – изучение структуры, свойств и фазового состава порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных методом обратного осаждения с использованием ультразвуковой обработки на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель, и свойств спеченной керамики на их основе.

В соответствии с целью в работе поставлены следующие **задачи исследования**:

1) определить параметры (концентрацию и химический состав исходных реагентов, продолжительность реакции, рН процесса осаждения, скорость введения раствора солей в раствор осадитель, частоту колебаний ультразвуковых волн, необходимость введения ПАВ и их количество) метода обратного химического осаждения с применением ультразвуковой обработки прекурсоров для получения нанокристаллических порошков частично стабилизированного диоксида циркония, находящегося в высокотемпературной тетрагональной модификации;

2) изучить морфологию частиц, свойства и структурно-фазовое состояние порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных разработанным методом, в зависимости от температуры отжига. Изучить фазовые переходы в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ и процесс роста зёрен ZrO_2 при отжигах в широком температурном интервале (473–1373 К);

3) изучить структурно-фазовые состояния порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом обратного осаждения с применением ультразвуковой обработки и без неё, после старения;

4) получить керамические материалы $ZrO_2-Y_2O_3$ из нанокристаллических порошков, синтезированных методом обратного химического осаждения с применением ультразвуковой обработки и без неё, до и после старения, прессованием и последующим спеканием при температурах 1573 К, 1673 К, 1773 К, 1873 К, 1923 К;

5) изучить структуру, фазовый состав и механические свойства керамических материалов, полученных из синтезированных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$.

Положения, выносимые на защиту:

1. Совокупность экспериментальных данных о влиянии отжигов в широком температурном интервале (473–1373 К) на морфологию, структуру и фазовый состав порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ и структуру, механические свойства спечённых керамик на их основе.

2. Рост зерна при отжиге синтезированного порошка $ZrO_2-Y_2O_3$ определяется преимущественно поверхностной диффузией, при этом энергия активации зависит от температуры, что является следствием принципиально разного структурного состояния порошка: при низких температурах (до 773 К) – рентгеноаморфное состояние, при высоких (773–1373 К) – кристаллическое.

3. Способ получения порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ методом обратного химического осаждения с применением ультразвуковой обработки, подтвержденный Патентом РФ №2425803.

Научная новизна. Впервые получены порошки $ZrO_2-Y_2O_3$ методом обратного химического осаждения с применением ультразвуковой обработки в

процессе синтеза, на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель.

Выявлено, что увеличение температуры отжига порошков $ZrO_2-3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ приводит к уменьшению среднего размера их частиц, изначально представляющих собой пористые агломераты с большой удельной поверхностью, до монолитных полидоменных частиц, размеры которых соизмеримы с размерами кристаллитов. Рост зерна ZrO_2 при отжиге таких порошков определяется преимущественно поверхностной диффузией.

Определено, что фазовый состав синтезированных порошков представлен тетрагональной модификацией ZrO_2 , причем степень тетрагональности зависит от размера кристаллитов. При низких температурах отжига и размерах кристаллитов менее 10-12 нм происходит увеличение степени тетрагональности кристаллической решетки ZrO_2 , связанное с неоднородным распределением иттрия в процессе синтеза, выравнивающееся при последующих отжигах порошков.

Получены экспериментальные данные о структуре, фазовом составе и механических свойствах керамики на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом обратного химического осаждения, в соответствии с запатентованным способом синтеза. Выявлено, что керамика на основе порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного методом обратного осаждения с применением ультразвуковой обработки, является более устойчивой к термическим и механическим нагрузкам, чем керамики на основе порошков, синтезированных аналогичным методом, но без ультразвуковой обработки.

Получены экспериментальные данные о фазовом составе, размерах частиц синтезированных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ после длительного хранения ($2 \cdot 10^8 \text{ с}$) при комнатной температуре, а также данные о структуре, фазовом составе и механических свойствах керамики из состаренных порошков. Установлено, что в процессе длительного хранения гидроксида циркония отсутствует деградация структуры и свойств порошков, закладываемых при осаждении с использованием ультразвуковой обработки на стадии введения раствора солей металлов в раствор-

осадитель. Керамика на основе состаренных порошков обладает высокими механическими свойствами.

Теоретическая значимость работы. Результаты диссертационной работы вносят существенный вклад в развитие материаловедения керамических композиционных систем, заключающийся в выявлении влияния ультразвуковой обработки, применяемой на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель при обратном осаждении, на структуру и свойства порошков ZrO_2 – Y_2O_3 . На основании этого могут быть определены оптимальные режимы спекания плотных керамических материалов из этих порошков.

Практическая значимость. Разработанный метод обратного осаждения с ультразвуковым воздействием на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель позволяет получать композиционные керамические порошки ZrO_2 – Y_2O_3 с новыми качественно измененными свойствами. Этот метод работает для любых порошковых систем такого композиционного типа.

На основе полученного комплекса экспериментальных данных о фазовом составе, размерах частиц порошков ZrO_2 – Y_2O_3 , синтезированных разработанным методом, после длительного хранения установлена возможность их практического применения. Определены структура, свойства и механические характеристики керамик на основе порошков ZrO_2 – Y_2O_3 , находящихся на длительном хранении.

На основе полученных в рамках диссертационной работы результатов могут быть сформулированы технологические условия получения нанокристаллических порошков ZrO_2 – Y_2O_3 с требуемыми свойствами и характеристиками, а также подобраны режимы синтеза керамик на их основе, которые позволят получать керамические материалы под конкретные условия эксплуатации.

Полученные результаты могут быть использованы на предприятиях, выпускающих керамические изделия технического назначения, в НИОКР, направленных на разработку технологии получения керамических материалов, а также использованы в образовательном процессе высших образовательных учреждений в качестве научно-методических дополнений к лекциям и

практическим занятиям по курсам «Материаловедение и технологии получения современных материалов», «Физическое материаловедение».

Методология и методы исследования. В качестве методологической основы использованы труды отечественных и зарубежных ученых, указанные в диссертации. Для изучения структуры и свойств исследуемых материалов использован комплекс методов исследования: рентгеноструктурный анализ, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, измерение удельной поверхности (метод ВЕТ), термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, механические испытания на сжатия, измерение твердости.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях: VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 15–18 ноября 2011 г.), Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (г. Томск, 5–9 сентября 2011 г.), VIII Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение» (г. Барнаул, 15–17 сентября 2011 г.), Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука технологии инновации» (г. Новосибирск, 2–4 декабря 2011 г.), VI Международной научно-технической конференции (г. Томск, 28 сентября – 2 октября 2011 г.), Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 30 мая – 1 июня 2011 г.), Thirteenth Annual Conference «YUCOMAT 2011» (Montenegro, September 5–9, 2011), Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении» (г. Белгород, 13–15 октября 2011 г.), Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум», (г. Улан-Удэ-оз.Байкал (с. Максимиха), 9–13 июля 2012 г.), III Всероссийской молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» с

элементами научной школы (г. Москва, 29 мая – 1 июня 2012 г.), Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», (г. Томск, 1–5 октября 2018 г.).

Основные результаты диссертации опубликованы в работах [139, 150, 152, 153, 157, 173, 177, 178, 192, 193], из них 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в изданиях Web of Science, 5 публикаций – в материалах научных конференций различного уровня, а также 1 патент РФ на изобретение.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует пункту 1 «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» и пункту 4 «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой» паспорта специальности 05.16.09 «Материаловедение (Машиностроение)» (технические науки).

Работа выполнена в рамках следующих научных проектов и программ:

1. Проект в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.
2. Проект Ш.20.2.3. «Разработка научных основ синтеза и исследование функциональных керамических материалов со структурными превращениями», 2010–2012 гг.
3. Проект Ш.23.2.3 «Разработка научных основ синтеза и исследование свойств иерархически организованных хрупких пористых материалов», 2013–2016 гг.

4. Государственный контракт 14.740.11.0049 от 06 сентября 2010 г. «Исследование механизмов формирования фундаментальных физико-механических свойств материалов со структурными превращениями и иерархической внутренней структурой, совершенствование системы подготовки высококвалифицированных специалистов в рамках НОЦ «нанокластер»», 2010–2012гг.
5. Соглашение №14.584.21.0026 от 18.10.2017 г. о предоставлении субсидии (RFMEFI58417X0026).

Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач и использованием апробированных методов и методик исследования, применением статистических методов обработки данных, непротиворечивостью полученных данных и результатов, приведенных в литературе.

Личный вклад автора состоит в получении порошкового материала методами обратного химического осаждения и обратного химического осаждения с ультразвуковой обработкой на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель; получении керамического материала прессованием и последующим высокотемпературным спеканием; проведении структурных, рентгенофазовых исследований; проведении механических испытаний; сопоставлении полученных результатов с литературными данными; в формулировании основных научных положений и выводов, а также в написании диссертационной работы и научных статей.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, списка сокращений и условных обозначений, четырех разделов, заключения, списка использованных источников, включающего 195 наименований, и одного приложения. Работа изложена на 171 страницах машинописного текста, имеет 57 рисунков и 10 таблиц. В первом разделе представлены результаты аналитических исследований литературных источников, касающихся методов получения порошков оксидов металлов, особенностей влияния ультразвукового воздействия на морфологию и структуру оксидных

порошков, в частности $ZrO_2-Y_2O_3$, способов получения керамических материалов на основе ультрадисперсных порошков, особенностей деформационного поведения керамических материалов на основе оксидов металлов. Во втором разделе описаны параметры синтеза порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ методом обратного осаждения с применением ультразвуковой обработки и без неё, приведены условия компактирования и спекания образцов керамики на основе диоксида циркония, описаны методики экспериментальных исследований морфологии, структуры и фазового состава порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ и керамики на их основе. В третьем разделе приведены результаты исследований морфологии частиц, свойств и структурно-фазового состояния порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных разработанным методом, в зависимости от температуры отжига, изучены фазовые переходы и процесс роста зерен при отжигах в широком температурном интервале (473–1373 К). В четвертом разделе приведены данные о структуре, фазовом составе и механических свойствах керамических материалов на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$. В приложении описаны перспективные области применения керамических материалов на основе $ZrO_2-Y_2O_3$.

1 СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1 Синтез ультрадисперсных порошков оксидов металлов

Для интерпретации результатов при сравнении их с результатами, имеющимися в публикациях, используются две системы единиц измерения: Международная система единиц (СИ) и абсолютная физическая система единиц (СГС (сантиметр – грамм – секунда)).

В настоящее время в литературе известно и описано множество методов синтеза наноразмерных частиц. Их можно разделить на физические, механические и химические.

К физическим методам относятся:

- метод молекулярных пучков;
- катодное распыление;
- метод ударной волны;
- аэрозольный метод;
- метод низкотемпературной плазмы;
- диспергирование (механическое и ультразвуковое измельчение) [14].

Перечисленные методы получения порошков основаны на процессах испарения – конденсации в вакууме, в среде разреженного газа либо в плазменной струе [15,16]. Размер частиц порошка в этом случае составляет 0.05–0.1 мкм. К данной группе методов можно отнести также формирование частиц порошка в результате химических реакций между газообразными компонентами с последующей конденсацией. При распылении растворов солей металлов в плазме с температурой 5000 К получены порошки в системе $Al_2O_3-ZrO_2$ с размером частиц порядка 0.01–0.03 мкм [15–18]. Физические и физико-химические методы производства ультрадисперсных порошков, в том числе и на основе диоксида циркония, являются высокопроизводительными. Однако процессы требуют сложного оборудования, а порошки имеют относительно широкое распределение

частиц по размерам и содержат большое количество газообразных веществ, что приводит к сложности управления микроструктурой порошков [17].

К механическим методам производства оксидных порошков относят методы, основанные на диспергировании исходных материалов. Тонкий размол и смешивание осуществляются в шаровых, вибрационных, планетарных, струйных мельницах. Важную роль при этом играют: скорость вращения, количество и форма размольных тел, масса загрузки и среда размола. После размола порошки содержат агломераты, состоящие из частиц размером 0.08–0.15 мкм. Методы механического получения керамических порошков энергоемки и длительны во времени. Возможны загрязнения порошков примесями футеровки в процессе синтеза, что влечет за собой необходимость дополнительной операции отчистки дисперсного порошка, в свою очередь приводящей к трудоемкости процесса получения [19]. Однако использование механического метода в качестве дополнительной обработки материала имеет свои преимущества. Так можно избежать или значительно уменьшить неоднородность структуры материалов, получаемых из высокодисперсных порошков, путем разрушения агломератов. В результате механической обработки на фоне разрушения крупных структурных элементов порошка происходит его активация: образование высокодефектной структуры, новых поверхностей, очищение частиц от адсорбированных газов [20]. При использовании механической обработки с целью гомогенизации по гранулометрическому составу нанокристаллических порошков следует иметь в виду тот факт, что этот процесс имеет ограничения с кинетической точки зрения, одновременно с измельчением порошка может происходить и его дополнительное агрегирование [21].

В свою очередь химические методы синтеза дают возможность контролировать процессы образования порошка, упаковки его частиц и придания им формы, а, следовательно, и последующее поведение при спекании, развитие микроструктуры и фазового состава керамики. К химическим методам относятся: совместное осаждение, гидролиз, гидротермальный синтез, золь-гель технология, плазмохимия и др.

Кроме того, в последнее время развивают технологии получения нанопорошков, используя комбинированные методы. Они позволяют улучшить те или иные характеристики получаемого материала.

Все методы синтеза наноразмерных материалов должны удовлетворять следующей совокупности основных критериев:

1) высокой степени неравновесности процесса, что позволяет добиться максимальной скорости процесса спонтанного зародышеобразования и не допустить срастания и агрегации формирующихся наночастиц;

2) скорости роста образующихся наночастиц должны быть много меньше скорости зародышеобразования;

3) высокой химической однородности синтезируемого материала;

4) монодисперсности формирующихся наночастиц.

В настоящее время повышенный интерес возникает к методам химического синтеза за счет возможности контролировать параметры и свойства конечного продукта в процессе его формирования. Однако все существующие способы химического синтеза оксидных нанопорошков имеют свои особенности, достоинства и недостатки.

Под *золь-гель методом* понимают совокупность стадий, включающую приготовление раствора прекурсора, последовательный перевод его сначала в золь, а затем в гель (в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы [22]) за счёт процессов гидролиза и конденсации, последующее старение, высушивание и термообработку продукта. Однако в последнее время термин «золь-гель процесс» часто используется для обозначения процессов, в которых отсутствует одна из этих стадий [23].

В основе наиболее известного варианта золь-гель процесса лежат процессы контролируемого гидролиза соединений, обычно алкоксидов $M(OR)_x$ ($M=Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W$ и др) или соответствующих хлоридов или нитратов, в водной или органической, чаще спиртовой, среде. Материалы, полученные таким

способом, обладают рядом уникальных свойств [23–26]. Такими свойствами являются:

- высокая химическая однородность получаемых продуктов, которая позволяет существенно снизить продолжительность и температуру термообработки (что особо важно при получении функциональной керамики);
- возможность контролировать размер и форму частиц, а также структуру пор материалов на разных стадиях процесса синтеза (варьируя различные параметры синтеза, такие как: продолжительности реакции, температуры, концентрации и химического состава реагентов);
- изменять реологические свойства дисперсной системы в широких пределах [27–31].

Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (рН, замена растворителя, продолжительность реакции, температура и т.п.) приводят к интенсивному образованию зародышей. Данный процесс является особенно важным для получения наноструктур с заданными характеристиками. Он определяет структуру, морфологию и фазовый состав получаемого продукта.

Физические свойства золь и гелей позволяют применять их для получения различных пленок, волокон и композитов путём нанесения их на подложку или пропитки пористого материала [23, 32–37].

Золь-гель процесс часто используют для получения пористых материалов, которые применяют в качестве сорбентов, катализаторов или носителей катализаторов [38].

Золь-гель метод даёт возможность достаточно просто в одностадийном процессе получать композиционные материалы. Например, получены модифицированные оксидные и смешанные оксидные материалы для разработки нелинейных оптических устройств [34]. Золь-гель метод часто используется для получения стабилизированных оксидов, позволяет изменять в широких пределах концентрацию стабилизирующей добавки и морфологию образующегося материала [39–41].

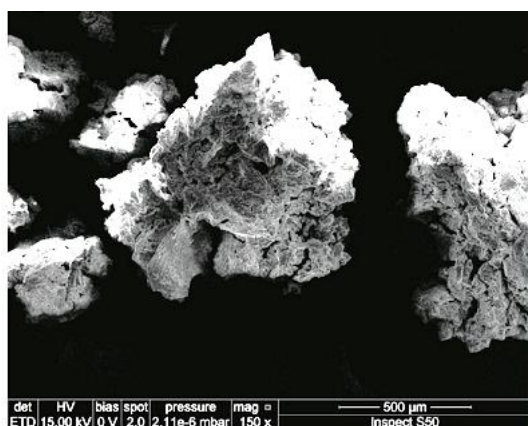
Особенностью золь-гель метода является то, что уже в геле возникают фрагменты будущего оксида не только простого, но и сложного состава, что сводит к минимуму диффузионные препятствия при твердофазном синтезе и, естественно, сокращает время его реализации. При этом обеспечивается гомогенное распределение компонентов на молекулярном уровне [42].

Метод довольно прост и не требует сложного оборудования. Данный метод позволяет получить нанопорошки оксидов металлов как простого, так и сложного состава с размером кристаллитов ~ 20 нм, с развитой удельной поверхностью порядка $100\text{--}200$ м²/г, а также пленки, волокна нанометровой толщины, высокопористые твердые вещества. В процессе синтеза существует возможность варьирования различных условий, влияющих на формирование фазового состава. Например, наличие или отсутствие поверхностно активных веществ, а также изменение его концентрации в процессе синтеза, может привести к значительному изменению фазового состава, синтезируемого порошка [25].

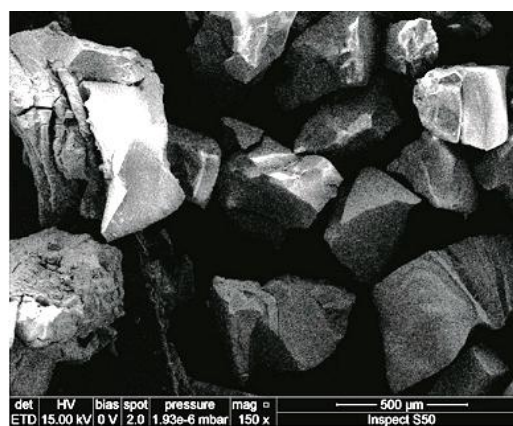
Однако основным недостатком данного метода является высокая стоимость сырьевых материалов (прежде всего алкоксидов).

В работе [43] исследовались циркониевые порошки, стабилизированные оксидом церия, полученные золь-гель методом. Для того чтобы стабилизировать золь и контролировать скорость гидролиза в качестве хелатирующего агента использовался ацетилацетон, а для получения желаемого значения pH – уксусная кислота (CH_3COOH), хлороводородная кислота (HCl) и аммиак (NH_4OH). Порошки, полученные с применением аммиака, характеризовались переходной морфологией. Наблюдалось большое количество слабосвязных агломератов, агрегатов и твердых агрегатов, при этом влияние изменения pH от 8 до 10 на морфологию порошков не наблюдалось. На микрофотографиях (рисунок 1.1а) таких порошков видны рыхлые многозернистые крупные агломераты, которые могут быть дополнительно разрушены. Частицы порошков, полученных с применением HCl и CH_3COOH , имеют менее крупные твердые агломераты (рисунок 1.1б). Эта ситуация может быть объяснена фактом возникновения очень мгновенного гидролиза и конденсации после добавления NH_4OH ,

сопровождающегося образованием крупных мультиагрегатов в процессе золь-гель синтеза. В результате гидролиза, катализируемого NH_4OH , большое количество агрегатов было сформировано с тенденцией к объединению в более крупные комплексы, которые уже видны невооруженным глазом в процессе синтеза. Добавление NH_4OH значительно увеличивает скорость гидролиза, тем самым приводит к образованию агрегатов в прокаленных порошках. Морфология порошков, полученных с использованием аммиака, соответствует, так называемым, «мягким» агломератам. Использование таких порошков для приготовления прессовок позволяет получать беспористую керамику. В противоположность, процессы синтеза с добавлением CH_3COOH и HCl в виде катализаторов, протекают гораздо равномернее. Полученные золи являются достаточно однородными. Морфология таких порошков аналогична, так называемым, твердым агломератам, которые способствуют образованию пор при изготовлении прессовок и препятствуют уплотнению при дальнейшем спекании. Таким образом, очевидным является преимущество использования аммиака в качестве осадителя.



a



б

Рисунок 1.1. РЭМ изображения высушенных порошков ZrO_2 , стабилизированных оксидом церия, полученных золь-гель методом с использованием: *а* – аммиака, *б* – уксусной кислоты [43].

При **термическом разложении** используют обычно сложные элементарно- и металлоорганические соединения, гидроксиды, оксалаты, нитраты, карбонилы металлов, которые при определенной температуре распадаются с образованием

синтезируемого вещества и выделением газовой фазы. Вариантом пиролиза (термическое разложение органических соединений без доступа воздуха) является разложение металлоорганических соединений в ударной трубе, после чего свободные атомы металла конденсируются из перенасыщенного пара [44].

Согласно [45], порошки, полученные термическим разложением мономерных и полимерных соединений, нужно дополнительно отжигать для стабилизации состава и структуры.

Недостатком термического разложения является сравнительно невысокая селективность процесса, так как продукт реакции обычно представляет собой смесь целевого продукта и других соединений. Достоинством метода является контроль температуры кристаллизации аморфных веществ, а также фазового состава и размеров получаемых частиц материала в зависимости от времени кристаллизации.

В работе [46] аморфный оксид циркония получали термическим разложением его основного карбоната ($x\text{ZrO}_2 \cdot y\text{CO}_2 \cdot z(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) при температуре 473 К в течение 5 часов. Установлено, что температура кристаллизации аморфного оксида циркония составляет 673 К. Кристаллизация проходит в три стадии: зародышеобразование, рост образовавшихся зародышей, стационарное рождение новых зародышей и их рост до полной кристаллизации. При температуре 723 К образуется практически монофазный тетрагональный оксид циркония (1–3 мас.% моноклинного).

Распространенным методом получения высокодисперсных металлических порошков является *восстановление соединений металлов* (гидрооксидов, хлоридов, нитратов, карбонатов) в токе водорода при температуре менее 500 К. Достоинствами этого метода являются низкое содержание примесей и узкое распределение частиц порошков по размерам. Недостатком метода является невозможность обеспечить гомогенность химического состава порошков. Кроме того, имеются довольно серьезные требования по коррозионной стойкости материалов реакторов, в которых осуществляется обработка смесей, из-за наличия очень агрессивных расплавов. Поэтому данный метод не столь популярен.

Одним из наиболее широко применяемых методов «мягкой химии», направленных на получение нанодисперсных оксидных материалов, является *гидротермальный синтез*.

Гидротермальный синтез заключается в получении различных химических соединений и материалов с использованием физико-химических процессов в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температуре выше 100°C и давлениях выше 1 атм.

Метод основан на способности воды и водных растворов растворять (при температуре (до 773 К) и давлении (10–80 МПа, иногда до 300 МПа)) вещества, практически нерастворимые в обычных условиях, – некоторые оксиды, силикаты, сульфиды. Основными параметрами гидротермального синтеза, определяющими как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся продуктов, являются начальное значение рН среды, продолжительность и температура синтеза, величина давления в системе [47]. Гидротермальный синтез проводят в автоклавах, чаще футерованных тефлоном, объемом 50–300 мл. Продолжительность обработки варьируется от 10 мин до 24 ч. Высокое давление увеличивает температуру кипения, поэтому процесс можно проводить при более высокой температуре, чем в водных растворах при атмосферном давлении. С повышением температуры увеличивается растворимость веществ, осаждение продукта реакции происходит медленнее, кристаллы продукта получаются более мелкими, чем при осаждении в обычных условиях.

Гидротермальном методом получены порошки системы $ZrO_2-Y_2O_3$ со средним размером первичных частиц 20–22 нм, удельной поверхностью $S_{уд}=20-95$ м²/г. Предел прочности при изгибе спеченных материалов из этих порошков изменялся от 300 до 1000 МПа, критический коэффициент вязкости разрушения – от 2.5 до 6.0 МПа*√м [48].

Процесс гидротермальной кристаллизации используется не только для получения, но и для диспергирования порошков, полученными другими методами. Так при обработке порошка ZrO_2 с размером частиц 300–500 нм при

120°C в течение 70 ч в водном растворе NaOH получали частицы размером 24–29 нм [49].

По данным [48], для получения сложных систем на основе ZrO_2 используют комбинированный метод гидротермального разложения смеси совместного осаждения гидроксидов исходных компонентов – оксихлоридов, оксинитратов циркония, иттрия, церия и т.д. Так для системы ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO – Al_2O_3 в результате гидротермальной обработки при температурах 433–473 К в течение 5–6 ч получены порошки с размером первичных частиц 10–15 нм и $S_{уд}=160$ м²/г, форма которых близка к сферической. Порошки подобного состава были использованы для создания материалов конструкционного и медицинского назначения [50, 51].

Существенному расширению возможностей гидротермального метода способствует применение дополнительных внешних воздействий на реакционную среду в процессе синтеза. В настоящее время подобный подход реализован в гидротермально-микроволновом, гидротермально-ультразвуковом, гидротермально-электрохимическом и гидротермально-механохимическом методах синтеза.

В работе [52] сольвотермическим методом из октагидрат цирконихлорида ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 98%) и хлорида иттрия (YCl_3 , 99.5%) был получен наноразмерный и хорошо кристаллизованный порошок циркония, стабилизированный оксидом иттрия с размером первичного кристаллита 2–4 нм и площадью поверхности 190–220 м²/г. С добавлением 2-пропанола к этанолу в качестве растворителя для гидротермального синтеза размер вторичных частиц был уменьшен с 240–320 нм до 140–180 нм. Считается, что присутствие этоксильной или 2-проксимальной групп контролирует рост кристаллов и агломерацию. Добавление 2-пропанола в этанол может еще более затруднить агломерацию из-за присутствия более крупных 2-проксильных групп на поверхности частиц.

Например, при *гидротермально-микроволновом синтезе* образуются частицы сферической формы с однородным распределением по размерам. Кроме того, наложение микроволнового излучения при гидролизе увеличивает скорость

синтеза различных оксидов на несколько порядков [53], тем самым увеличивая скорость кристаллизации [48, 54]. Установлено, что в ходе гидротермальной обработке геля ZrO_2 процессы образования нанокристаллических частиц $M-ZrO_2$, $T-ZrO_2$, $K-ZrO_2$ проходят практически одновременно, а количественное соотношение модификаций зависит от скорости процесса. Средние размеры частиц таких порошков колеблются в районе 10 нм [55]. Существуют расхождения во мнениях о положительном влиянии микроволновой обработки в гидротермального синтезе на процессы кристаллизации и стабилизации ZrO_2 [55–57].

Ультразвуковая обработка при гидротермальном синтезе обеспечивает появление дополнительных центров зародышеобразования (на кавитационных пузырьках), скорость роста частиц повышается за счет увеличения эффективных коэффициентов диффузии ионов, разрушаются агрегаты частиц под действием ударных волн [4]. П.Е. Мескин в своих работах [4–6] синтезировал порошки в гидротермальных условиях (423–523 К, от 10 мин до 3 ч) с ультразвуковым воздействием (частота 21.5 кГц, от 10 мин до 3 ч) и без ультразвукового воздействия. Результаты сравнения свойств порошков приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Некоторые свойства порошков ZrO_2 , полученных в гидротермальных условиях [4–6].

	Средний размер первичных частиц, нм	Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Фаза
Гидротермальный синтез	12	200	Аморф., $T-ZrO_2$ и $M-ZrO_2$
Ультразвуковая обработка при гидротермальном синтезе	11	300	$T-ZrO_2$ и $M-ZrO_2$

Установлено, что ультразвуковая обработка значительно влияет на соотношение аморфных и кристаллических фаз. Так обработка ультразвуком приводит к полной кристаллизации аморфного геля $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и образованию T -

ZrO_2 и $M-ZrO_2$ фаз. В то время как порошок, полученный при тех же условиях, но без ультразвуковой обработки, помимо $T-ZrO_2$ и $M-ZrO_2$ фаз, содержит большую долю аморфной фазы. Также в работе Мескина П.Е. [58] установлено, что ультразвуковая обработка способствует образованию термодинамически устойчивого $M-ZrO_2$ благодаря интенсификации процесса переноса массы, но не влияет на микроструктуру и средний размер частиц порошков.

Сравнивая физико-механические свойства порошков ZrO_2 , полученных из аморфного гидроксида циркония гидротермальным, гидротермально-микроволновым и гидротермально-ультразвуковым способами, в двух последних случаях было установлено существенное ускорение процессов кристаллизации и увеличение доли термодинамически стабильного $M-ZrO_2$. Авторы работы [59] считают, что увеличение скорости протекания гидротермальных реакций при ультразвуковой обработке связано с такими явлениями как интенсификация массопереноса, нагревом обрабатываемой среды и кавитацией, при которой развиваются высокие локальные температуры и давления, а также микропотоки жидкости, приводящие к быстрому и равномерному нагреванию водных суспензий гидроксидов.

В случае гидротермально-микроволнового синтеза, увеличение скорости кристаллизации аморфных гидроксидов обусловлено быстротой и равномерностью нагрева водных суспензий гидроксидов, ускорением диффузионных процессов в микроволновом поле, приводящим к росту скорости зародышеобразования новой фазы, а также наличием локальных перегревов при воздействии на реакционную смесь микроволнового излучения.

Преимуществами метода гидротермального синтеза являются возможность синтеза кристаллов веществ, нестабильных вблизи температуры плавления, возможность синтеза крупных кристаллов высокого качества. Данный метод сравнительно прост. В качестве недостатков следует отметить дороговизну оборудования и невозможность наблюдения за кристаллами в процессе роста, а также длительность процесса и большой объем перерабатываемых материалов с малым выходом синтезированного порошка [60].

Другим, не менее распространенным, химическим методом получения высокодисперсных порошков оксидов металлов является *плазмохимический синтез*. Основными условиями получения высокодисперсных порошков этим методом являются протекание реакции вдали от равновесного состояния и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. Плазмохимический синтез получения наночастиц необходимо осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы. За счет этого уменьшается размер образующихся частиц. При плазмохимическом синтезе используются низкотемпературная (4000–8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргоновая плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов [61]. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона. Одним из достоинств данного метода являются высокие скорости образования и конденсации соединения, что обеспечивает высокую производительность. Плазмохимический синтез включает в себя несколько этапов: образование активных частиц в плазмотронах, выделение продуктов взаимодействия в результате закалки, которая позволяет получить порошки с заданной морфологией. Получаемые данным способом порошки имеют правильную форму с размером частиц от 10 до 100 нм и более и достаточно широкий разброс в размерах частиц.

Недостатками метода являются широкое распределение частиц по размерам, отсюда низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в получаемом порошке. К недостаткам переработки в плазме газообразных соединений следует отнести высокую коррозионную активность летучих соединений и их значительную стоимость. Для порошкового сырья возможна его неполная переработка [62].

Синтез оксидных порошков на основе оксида алюминия и диоксида циркония плазмохимическим методом позволил авторам [63] получить порошки в форме чешуек и полых сфероидов, размер частиц которых не превышал 0.5 мкм. При этом кристаллиты, из которых состояли поликристаллы $ZrO_2-Y_2O_3$, имели

размеры 20–40 нм, а для корундового порошка не превышали 130 нм. В работах С.Н. Кулькова и С.П. Буяковой [20, 64–66] подробно исследованы порошки твердых расплавов на основе диоксида циркония со стабилизирующими добавками оксида иттрия и оксида магния. Согласно данным исследованиям, такие порошки состоят из сферических частиц и большого количества частиц, не имеющих регулярной формы, среди которых обломки пустотелых сфер и пленки (толщина которых не превышает 50 нм). Количество сферических частиц в таких порошках составляет не более 20% от всей совокупности частиц. Остальные частицы, не имеющие регулярной формы, образуют агломераты в порошке со средним размером менее 0.25 мкм, однако встречаются и такие, размер которых достигает 6 мкм. Размер кристаллитов таких порошков составляет 20 нм.

Криохимический синтез – совокупность методов синтеза веществ и материалов, основанных на использовании низкотемпературных химических процессов.

Наибольшее распространение получили методы криохимического синтеза с использованием водных растворов. При этом раствор, суспензия (жидкость, в которой мелкие частицы твердого вещества находятся во взвешенном состоянии; взвесь) или продукт химического соосаждения компонентов исходного раствора, содержащие катионы синтезируемого материала в стехиометрическом соотношении, подвергаются быстрому замораживанию. В результате чего образуются мелкие криогранулы, имеющие, как правило, сферическую форму с равномерным распределением исходных солевых компонентов по их объему. Далее замороженный продукт подвергается сублимационной сушке (процесс удаления растворителя из замороженных растворов, гелей, суспензий и биологических объектов, основанный на сублимации (испарении) льда без образования макроколичеств жидкой фазы) в вакууме с последующим термическим разложением. Продуктом синтеза обычно являются мельчайшие пористые гранулы, которые легко размалываются в порошок. Размер частиц такого порошка близок к размеру частиц растворенных солей, сформировавшихся на стадии замораживания [64]. Размер кристаллитов таких оксидных порошков

составляет 40–300 нм. Степень агломерации таких порошков существенно зависит от выбора субстанции, подвергаемой замораживанию (раствор/суспензия/осадок).

Возможно также удаление льда низкотемпературной экстракцией в полярных органических растворителях (криоэкстракция) и соосаждение компонентов из замороженного раствора в низкотемпературном растворе осадителя (криоосаждение). На рисунке 1.2 приведена схема синтеза нанопорошков криохимическим методом.

Несмотря на определенные преимущества, криохимический метод имеет недостатки. Так, при быстром замораживании растворов кристаллизация нитратных солей протекает лишь частично и в криогранулах сохраняется значительное количество аморфных фаз, что может приводить к плавлению материала при сублимационной сушке и, следовательно, способствует сегрегации отдельных компонентов и нарушению гомогенности смешения, достигнутой при быстром замораживании.

Данный метод был успешно реализован для получения нанопорошков различных классов веществ (ферриты, титанаты, алюминаты) [67–70].



Рисунок 1.2. Схема синтеза нанопорошков криохимическим методом

Распылительная сушка – это наиболее крупномасштабный путь получения активных мелкодисперсных порошков. Суть метода состоит в том, что смесь растворов солей, переведенная посредством ультразвукового распылителя в состояние аэрозоля с размером частиц 0.5–0.8 мкм, переносится газом-носителем в горячую камеру или плазменную струю, где происходит мгновенное (полное или частичное) разложение частиц. Образовавшийся оксидно-солевой продукт собирают на фильтре.

Смешивание компонентов в растворе на атомном уровне, практически мгновенное обезвоживание и разложение микрокапель аэрозоля позволяет получить гомогенный продукт, избежав присущие криохимическому методу процессы повторного перемола и обжига, загрязняющие продукт и приводящие к

ненормированному росту зерен. Вместе с тем получаемые порошки могут загрязняться материалами, из которых сделана камера для распыления; помимо этого, чтобы избежать образования карбонатов, приходится тщательно очищать большие объемы газа-носителя (кислорода) от примесей CO_2 . Распылительную сушку используют для получения порошков и пленок.

Вариант данного метода успешно применяется на многих производствах для получения оксида железа из хлоридных растворов, хромово-никелевой шпинели и т.д.

Достоинством данного метода является образование высокодисперсных порошков с размером зерен порядка 10 нм, за счет образования большого количества зародышей (центров кристаллизации) при высокой температуре, способствующей мгновенному разложению нитратов [22].

Метод химического осаждения заключается в совместном осаждении (соосаждении) компонентов продукта из раствора в виде нерастворимых солей или гидроксидов. Особенностью этой технологии является ее многостадийность, включающая:

- 1) синтез частиц гидрогеля и формирование наночастиц ксерогеля аморфного гидроксида;
- 2) дегидратация и кристаллизация наночастиц ксерогеля;
- 3) синтез оксидных частиц (кристаллический оксид).

На рисунке 1.3 приведена схема формирования наночастиц методом осаждения.

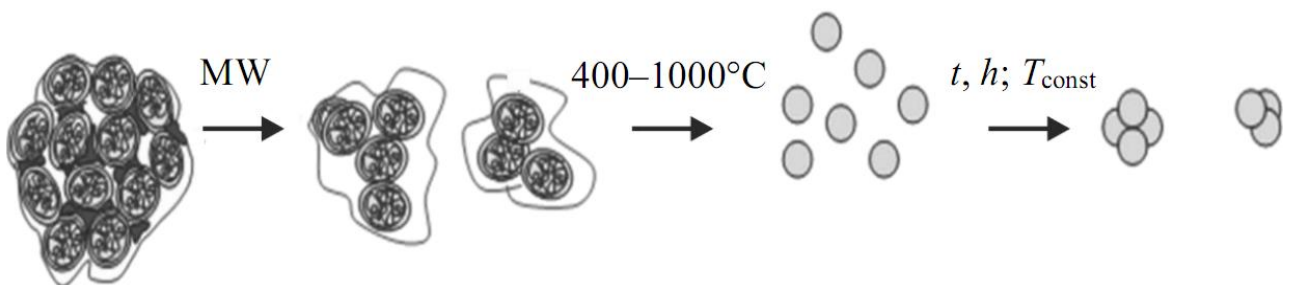


Рисунок 1.3. Схема формирования оксидных наночастиц по технологии химического осаждения: 1 – гидрогель; 2 – ксерогель; 3, 4 – оксидные наночастицы [71]

Каждая стадия процесса синтеза реализуется в конкретном диапазоне температур тепловой обработки, что вызывает необходимость применения к каждой из них разных кинетических подходов. Так первая стадия процесса синтеза является изотермической и реализуется в условиях СВЧ-нагрева, тогда как на второй стадии используется неизотермический режим нагрева. В случае диоксида циркония формирование оксидных порошков происходит в результате реализации ряда последовательных реакций, происходящих при температурной обработке гидрогеля и ксерогеля: дегидратации, кристаллизации, деструкции, присоединения, роста частиц. Поскольку продукт каждой предыдущей стадии является прекурсором для получения продукта последующей стадии, характеристики конечных оксидных частиц будут зависеть от характеристик промежуточных продуктов, а следовательно, и от условий их синтеза [71].

С точки зрения теории массовой кристаллизации из растворов само по себе осаждение включает две основные стадии: образование кристаллических зародышей и их рост. Для получения высокодисперсных осадков необходимо сочетать высокую скорость образования зародышей с малой скоростью их роста. Кроме зародышеобразования на дисперсный состав порошка влияют также особенности роста кристаллитов и образование сростков. Распределение частиц порошкового осадка по размерам определяется условиями кристаллизации: степенью перенасыщения раствора, скоростью его перемешивания, температурой, концентрацией примесей и продолжительностью процесса осаждения [62].

Наиболее распространены три типа химического осаждения – гидроксидный, оксалатный и карбонатный методы.

Для осаждения гидроксидов в качестве исходных реагентов используются нитраты или ацетаты, а в качестве осадителя – растворы аммиака или щелочи.

Для осаждения оксалатов в качестве исходных реагентов используются нитраты или ацетаты, а в качестве осадителя – смеси щавелевая кислота – аммиак, щавелевая кислота – триэтиламин, либо избыток насыщенного раствора оксалата аммония при фиксированной кислотности раствора, либо водный раствор диметилноксалата.

Осаждение карбонатов проводится аналогично оксалатам. В качестве осадителя при осаждении карбонатных солей используются избыток гидрокарбоната аммония, избыток карбоната натрия либо карбоната тетраметиламмония. Осаждение проводят при $\text{pH} > 8$, создаваемом добавлением раствора аммиака или гидроксида натрия. Однако приходится уделять особое внимание стадии промывки осадка, поскольку примеси щелочных металлов могут изменять свойства получаемых материалов.

В качестве достоинств метода стоит отметить его чрезвычайную доступность (не требуется сложной дорогостоящей аппаратуры). Однако этим методом получают порошки с размером зерен не менее сотни нанометров; получение частиц меньшего размера невозможно, так как заключительной стадией метода является отжиг прекурсора (гидроксида, оксалата, карбоната) при температуре $773\text{--}1073^\circ\text{K}$, в ходе которого происходит спекание частиц.

Существует два способа реализации данного метода при получении оксидов металлов: прямое и обратное осаждение. Прямое осаждение гидроксидов металлов осуществляется постепенным введением раствора осадителя в раствор соли / солей металла / металлов. Обратное осаждение, в свою очередь, осуществляется введением раствора соли / солей металла / металлов в раствор осадитель.

Образование сложных оксидов металлов должно осуществляться преимущественно методом обратного осаждения. Это связано с тем, что pH осаждения гидроксидов различных металлов отличаются друг от друга (рисунок 1.4) [69]. В случае прямого осаждения, в первую очередь, в осадок будет выпадать гидроксид того металла, у которого pH осаждения более низкий, поэтому гомогенный продукт данным методом получить невозможно.

В целях обеспечения максимальной полноты осаждения компонентов и высокой гомогенности получаемых осадков целесообразно использовать метод обратного осаждения. Скорость подачи растворов солей подбирается таким образом, чтобы значение pH в осадителе на протяжении всего процесса осаждения оставалось постоянной. При заданном значении pH гидроксиды всех

компонентов осаждаются одновременно, образуя гомогенную смесь. Но регулировка скорости подачи раствора солей в раствор осадитель – не единственный способ сохранения pH постоянным.

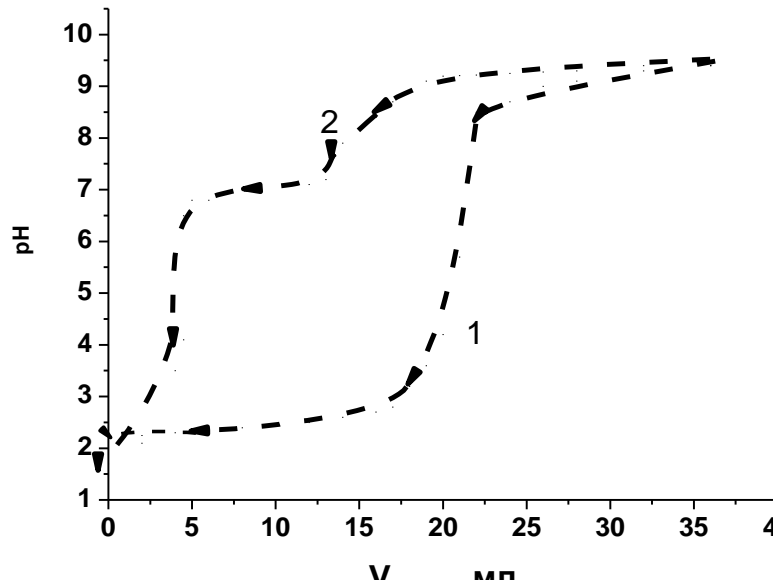


Рисунок 1.4. pH-метрические кривые осаждения гидроксидов циркония (1), иттрия и церия (2) [72]

После синтеза тем или иным способом полученный осадок отделяют от маточного раствора и промывают дистиллированной водой. Далее подсушивают до образования воздушно-сухого состава, тем самым обеспечивая получение исходного материала для формования и спекания керамических изделий.

Размер будущих кристаллических частиц оксидов металлов закладывается в гелеобразном осадке (гидроксида металла) в результате полимеризации, а также в процессе сушки осадка и дегидроксилизации гидроксида металла, когда вследствие самопроизвольного уменьшения объема геля, сопровождающегося отделением жидкости, возникают наиболее «жесткие» агломераты, которые при дальнейшей температурной обработке превращаются в крупные кристаллические частицы. Поэтому предотвращение или хотя бы минимизация указанных явлений – это важнейшее звено в химической технологии получения наноразмерных порошков.

Для дезагломерации высушенный порошок обычно обрабатывают в планетарной мельнице, в которой частицы порошка подвергаются воздействию

ударных сил и сил трения. Механическая обработка порошка не только способствует дезагломерации, но сопровождается накоплением точечных дефектов, увеличением площади межзеренных границ, а также вызывает механохимическую активацию вещества [73]. Всё это способствует снижению температуры объемной кристаллизации твердого раствора на основе оксидов металлов.

С целью предупреждения или снижения степени агрегирования и агломерирования частиц в осадке применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ), а также электролиты. Эти вещества, добавленные в раствор реагирующих солей, способны адсорбироваться на поверхности выпадающих в осадок частиц и снижать их взаимодействие: в одном случае, за счет снижения поверхностной энергии частиц, а в другом – за счет создания на их поверхности одноименных зарядов. Результат применения этих методов не всегда прогнозируем, особенно в тех случаях, когда осадки подвергаются термообработке. Более радикальным способом предупреждения агрегации частиц и возникновения «жестких» агломератов является применение импульсно-волновых воздействий (СВЧ-нагрева) в процессе сушки и прокалики осадков гидроксида. Однако, как показано в [74], данных обработок не достаточно для того, чтобы получить исходный материал для изготовления высокоплотной керамики с высокими механическими характеристиками.

В работе [75] исследовались порошки Tosoh TZ-8Y, 8 мол.% Y_2O_3 . Полученные образцы порошка YSZ прокаливали при 1573, 1673 или 1773 К в течение 3 часов. Образцы смешивали с водой в массовом соотношении 1:1 в пластиковой банке и шаровом измельчении с использованием шаров 5 мм ZrO_2 в мельнице, вращающейся 120 об/мин в течение 72 ч. Затем порошки просушивали в печи при 373 К, и спекали при 1623 К в течение 3 часов. При изготовлении образцов керамики, рН растворов порошков изменяли посредством введения в них HCl или NaOH растворов. В таблице 1.2 приведены основные характеристики исследованных порошков.

Таблица 1.2. Характеристики порошков Tosoh YSZ [75].

	Характеристики	Tosoh YSZ	YSZ 1573K	YSZ 1673K	YSZ 1773K
Отожженный	D, нм (размер кристаллитов по данным PCA)	36	87	105	99
	D _{ср.} , нм (средний размер частиц по данным ПЭМ)	250	58.0	61.0	75.0
	S _{уд.} , м ² /г (площадь поверхности, рассчитанная с использованием D _{ср.})	3.93	0.017	0.016	0.013
	S _{Вет.} , м ² /г (площадь поверхности, измеренная ВЕТ)	13.19	2.8	0.04	0.03
	D _{ср.по Вет.} , нм	74	350	-	-
После измельчения	D, нм (размер кристаллитов по данным PCA)	34	50	56	60
	D'', нм (средний размер частиц, измеренный методом светорассеяния)	240	500	600	760
	S _{уд.} , м ² /г (площадь поверхности, рассчитанная с использованием D _{ср.})	4.09	1.97	1.64	1.29
	S _{Вет.} , м ² /г (площадь поверхности, измеренная ВЕТ)	12.38	4.99	3.6	3.23
	D _{ср.по Вет.} , нм	80	197	273	304

Авторами показано, что отжиг YSZ приводит к росту кристаллов и частиц и уменьшению площади поверхности за счет эффектов спекания. Измельчение порошка до отжигов не изменяет ни размер кристаллитов, ни размер частиц, ни площадь поверхности порошка Tosoh YSZ. Однако он уменьшает размер частиц отожженного YSZ, по меньшей мере, на два порядка и изменяет форму частиц на нерегулярную. Размер кристаллитов, отожженного YSZ, уменьшается после измельчения. Такой порошок имеет более крупный размер кристаллитов, чем размер кристаллитов, исходного YSZ. Повышение рН приводит к значительному увеличению вязкости суспензий YSZ и к образованию более открытой пористости после спекания.

Таким образом, фазовый состав, морфология и структура порошков в различных системах определяются условиями синтеза и дальнейшей обработкой.

Так, например, порошки на основе диоксида циркония, синтезированные в плазмохимическом реакторе, по сравнению с другими порошками, полученными химическими методами, характеризуются более равномерным распределением частиц по размерам [78]. Частицы порошка $ZrO_2-Y_2O_3$ имеют сферическую форму, средний размер которых составляет 0.75 мкм с удельной поверхностью $S_{уд.}=20 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как полученные гидротермальным синтезом – 20–22 нм с $S_{уд.}=20-95 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако, данные способы синтеза порошков и многие перечисленные выше являются низкопроизводительным, энергозатратными и не экономичными по сравнению с химическим осаждением. В свою очередь, наравне с высокой производительностью и простым технологическим процессом, получение порошков высокого качества методом химического осаждения вполне реально. В таблице 1.32 приведены основные характеристики порошков на основе ZrO_2 , синтезированные различными методами.

Таблица 1.3. Характеристики порошков на основе ZrO_2 , полученных различными методами синтеза.

	Химическое осаждение		Гидротермальный синтез (ГТ)			Плазмохимический метод, механическая обработка [78]
	Обратное осаждение, механическая обработка [72, 76]	Обратное осаждение, ультразвуковая обработка [77]	ГТ [4, 58, 59], время кристаллизации 6 ч	ГТ-УЗ [2, 4, 58, 59] время кристаллизации 3 ч	ГТ-М [7, 4, 58, 59,] время кристаллизации 3 ч	
Фазовый состав	$T-ZrO_2$	30 % $M-ZrO_2$, 70 % $T-ZrO_2$	65 % $T-ZrO_2$ 35 % $M-ZrO_2$	55 % $T-ZrO_2$ 45 % $M-ZrO_2$	55 % $T-ZrO_2$ 45 % $M-ZrO_2$,	$M-ZrO_2$
Средний размер частиц и морфология	Агрегаты нерегулярной формы 20–30 мкм, агломераты осколочной и шарообразной формы 2.5 мкм	Агрегаты нерегулярной формы 45–130 нм, агломераты нерегулярной формы 0.8–2.5 мкм		Агрегаты 20–70 нм, агломераты 0.15–0.2 мкм, открытое расположение кристаллитов, связанные друг с другом шейками		0.75 мкм Малая доля сферических частиц, много агломератов неправильной формы
Площадь удельной поверхности		85–140 м ² /г	менее 100 м ² /г	105 м ² /г	117 м ² /г	20 м ² /г
ОКР	16.8 нм	7–11 нм	9–15 нм			20 нм

Примечание: ГТ-УЗ – гидротермально-ультразвуковой синтез, ГТ-М – гидротермально-микроволновый синтез.

1.2 Особенности формирования коллоидных систем при ультразвуковом и микроволновом воздействиях

Особенностью высокодисперсных оксидных порошков, проявляющейся в процессе их синтеза, является склонность к образованию объединений частиц. Такие объединения называются агрегатами и агломератами. При определении размеров частиц порошка необходимо различать размеры отдельных частиц (кристаллитов) и размеры образовавшихся агломерированных и агрегированных частиц в процессе синтеза и последующих обработок.

Проблема, связанная с агрегированием наночастиц, возникает при их компактировании. Например, при компактировании агрегированного порошка путем спекания для достижения определенной плотности материала требуются температуры тем выше, чем крупнее фракция у порошка.

Агломерирование порошка – естественный результат доминирующего влияния межчастичных сил при среднем размере частиц менее 1 мкм. Агломерирование объясняется адгезией частиц под действием сил Ван-дер-Ваальса, которые увеличиваются в случае наночастиц [1, 79–81]. Агломераты считаются «мягкими», если частицы связываются лишь слабыми силами притяжения. Такие агломераты можно легко диспергировать в соответствующей жидкой среде или разрушить в твердом состоянии. В межчастичных контактных зонах при повторном растворении – осаждении в процессе синтеза, последующей механической обработке и высокотемпературной обработке образуются шейки, в результате чего формируются «жесткие» агломераты [81, 82]. Образование таких агломератов от сотен нанометров до десятков микрометров не позволяют использовать основное преимущество наноразмерных первичных кристаллитов – хорошую формуемость и низкотемпературную спекаемость. Такие порошки, характеризующиеся высокой удельной поверхностью, можно отнести к нанопорошкам, однако размер реальных частиц, представляющих собой агломераты, значительно превышает средний размер кристаллитов [1, 80, 83]. Получаемые в итоге порошки имеют низкие технологические характеристики:

малую насыпную плотность, очень низкую текучесть, плохую уплотняемость и т.д.

В связи с этим большой интерес представляют исследования порошков, обработанных ультразвуком в кавитирующей среде [84]. Поскольку в этом случае, по сравнению с другими видами механического размола, исключается засорение порошков примесями из-за отсутствия мелющих тел. В ряде случаев характеристики получаемых порошков можно направленно изменять, используя ультразвуковое диспергирование [85].

Обычно термином диспергирование обозначается размельчение твердых тел в жидкой среде. Ультразвуковым диспергированием считается тонкое размельчение твердых веществ или жидкостей, переход веществ в дисперсное состояние с образованием золя под действием ультразвуковых колебаний.

Ультразвуковое диспергирование в жидкостях основано на явлении ультразвуковой кавитации [86], которая является основным фактором, обеспечивающим интенсификацию технологических процессов.

Кавитация – это образование, рост и имплозивное разрушение полостей в жидкости. Резкое (имплозивное) разрушение пузырьков вызывает резкий ($>10^9$ К/сек) локальный разогрев жидкости (~ 5000 К), резкое повышение давления (~ 1000 атм.) и образование быстрых потоков жидкости (400 км/ч). Кавитационные пузырьки состоят из вакуума. Вакуум создается быстро движущейся поверхностью с одной стороны и инертной жидкостью – с другой, в результате чего образуется перепад давлений, который способствует преодолению целостности и сил притяжения в жидкости [87–89].

Интенсивность ускорения является одним из наиболее важных факторов, влияющих на эффективное преобразование энергии в кавитацию. Это, в свою очередь, повышает вероятность образования вакуумных пузырьков. Таким образом, чем больше ускорение, тем большая доля потребляемой энергии преобразуется в кавитацию. Интенсивность ускорения определяется амплитудой ультразвуковых колебаний. Большее значение амплитуды приводит к более эффективному образованию кавитации и позволяет обеспечить высокий

коэффициент передачи энергии, что обеспечивает колебания высокой удельной мощности до 100 Вт/см [90]. Частицы при этом разрушаются в результате многократного воздействия на их поверхность импульсных нагрузок, сопровождающих замыкание кавитационных пузырьков. Кроме того, возможно также измельчение частиц порошка за счет их соударения, возникающего при их беспорядочном движении под действием ультразвука [91]. Авторами [92] установлено, что наиболее интенсивное измельчение порошка происходит в начальный период ультразвуковой обработки.

Так, в работе [78] исследовано влияние ультразвуковой обработки на формирование фракции порошков на основе диоксида циркония. Подобраны оптимальные параметры синтеза неагломерированного порошка диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Показано, что степень агрегированности (агломерированности) нанопорошка можно варьировать в процессе его получения. Установлено, что ультразвуковая обработка достаточно эффективна для деагломерации порошка и минимизации размеров агрегатов после синтеза и кальцинации. Авторы работы [78] после каждого цикла промывки порошка редиспергировали его в воде или этаноле, используя ультразвуковой горн (USP-600). Ультразвуковое диспергирование применяли для разрыва цепей агломератов порошка в суспензии. Ультразвуковой диспергатор состоял из генератора (20 кГц) и зонда с титановым наконечником. Зонд погружали на 30–50 мл в суспензию. В качестве параметра, влияющего на морфологию и размерность агрегатов (агломератов) нанопорошков, было выбрано время ультразвуковой обработки (время 30–800 с, частота колебаний ультразвуковых волн – 20 кГц, мощность – 160 Вт). Эффективность метода определяли по средним размерам агрегатов и агломератов (рисунок 1.5).

Как показано в работе Булычева Н.А. [93], ультразвуковая обработка гетерофазных систем приводит не только к эффективному диспергированию дисперсной фазы в дисперсной среде, но и к разрушению частиц фазы с созданием на свежееобразованной поверхности дефектных областей с некомпенсированными связями, что во много раз ускоряет процессы адсорбции

поверхностно-активных веществ и высокомолекулярных соединений, способствует образованию плотных поверхностных слоев контролируемой структуры, которые придают поверхности дисперсной фазы и системе в целом новые свойства.

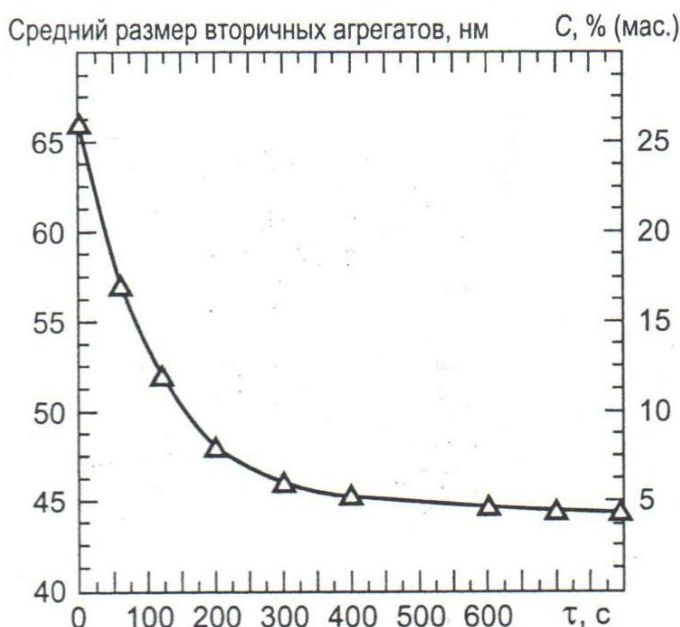


Рисунок 1.5. Зависимость среднего размера наноагрегатов и содержания агломератов от времени ультразвуковой обработки отожженных порошков диоксида циркония [78].

При гидротермально-ультразвуковом синтезе нанокристаллических порошков ZrO_2 , TiO_2 , HfO_2 не наблюдаются проявления диспергирующего эффекта ультразвукового воздействия [4]. Диспергирующее воздействие ультразвука высокой мощности обычно наблюдается в тех случаях, когда размер твердофазных частиц в обрабатываемых суспензиях сопоставим с размерами кавитационных пузырьков на стадии коллапса и составляет $\sim 1-10$ мкм. При коллапсе кавитационного пузырька в его центральной части происходит значительная концентрация энергии, что способствует генерации мощных ударных волн. Эти ударные волны, воздействуя на твердофазные компоненты системы, например, на частицы продукта синтеза, приводят их в движение с достаточно высокими скоростями. Столкновение частиц между собой способствует их разрушению и сглаживанию поверхности. Кроме того,

кавитационные пузырьки, с момента их возникновения в системе и до момента коллапса, способны выступать в качестве дополнительных центров зародышеобразования, что также может приводить к уменьшению размеров частиц продуктов синтеза. Очевидно, что в случае нанодисперсных частиц, ударные волны не способны оказывать подобного эффекта вследствие значительной разницы размера частиц и размера кавитационного пузырька.

В результате можно сделать вывод, что ультразвуковая обработка полученного порошка не целесообразна, поскольку еще при осаждении образуются «мягкие» и «жесткие» агломераты. Последние разбить невозможно. Средний размер частиц такого порошка, обработанного ультразвуком, составляет 20 мкм. Таким образом, более целесообразно использовать ультразвуковую обработку в процессе осаждения гидроокисей.

Достоинством ультразвукового озвучивания в процессе синтеза гидрогелей будет являться его воздействие на химические реакции и процессы. Следствием чего может быть:

- увеличение скорости реакции;
- увеличение количества вещества на выходе;
- увеличение эффективности использования энергии;
- изменение хода реакции;
- повышение эффективности катализаторов межфазного переноса;
- исключение катализаторов межфазового переноса;
- использование необработанных или технических реагентов;
- активирование металлов и сухих веществ;
- увеличение химической активности реагентов и катализаторов.

Перечисленное способствует появлению в процессе осаждения большого количества дополнительных центров зародышеобразования (на кавитационных пузырьках), возрастанию скорости роста частиц за счет увеличения эффективных коэффициентов диффузии ионов, разрушению агрегатов и агломератов частиц

под действием ударных волн, достижению практически идеальной однородности получаемого гидрогеля [4].

Тем не менее, использование ультразвуковой обработки в процессе осаждения гидрогеля не позволяет избежать полной агломерации частиц, несмотря на то, что соотношение «жестких» агломератов по сравнению с «мягкими» уменьшается практически вдвое и для получения более мелкого порошка требуется дополнительная механическая обработка [77, 94–97]. Это увеличивает количество технологических операций и тем самым снижает производительность процесса получения порошков.

Исследования, проведенные авторами работы [98], показывают, что порошки, полученные с использованием ультразвуковой обработки во время синтеза, характеризуются более высокой удельной площадью поверхности, чем синтезированные в её отсутствии, за счёт большего количества межчастичных контактов. Это является причиной того, что получаемые порошки имеют малую насыпную плотность, очень низкую текучесть, плохую уплотняемость и формуемость. Возможность контроля удельной поверхности синтезированных порошков все же остается за счет проведения последующей кальцинации при определенной температуре.

Ещё одной технологической особенностью процесса получения ультрадисперсного порошка может являться применение микроволнового излучения на стадии сушки полученного геля. Его использование значительно сокращает по времени технологический процесс. Микроволновое излучение не оказывает влияния на микроструктурные элементы обрабатываемого им вещества и, в свою очередь, является быстрым способом приведения «мокрого» геля в «сухой». Так, в работе [99] показано, что специфическое влияние, оказываемое микроволновым излучением на морфологию образующихся оксидных порошков, сильнее всего проявляется на ранних этапах синтеза (в случае синтеза оксидов металлов из солей металлов при микроволновом и термическом воздействии на них) и ослабевает по мере увеличения продолжительности микроволновой обработки. Сопоставление кинетики изменения среднего размера областей

когерентного рассеяния веществ, синтезируемых с применением микроволнового излучения и термического воздействия, показало, что применение микроволновой обработки приводит к образованию оксидных порошков, характеризующихся в 1.2–1.5 раза меньшими размерами областей когерентного рассеяния, по сравнению с порошками, полученными термической обработкой в тех же условиях. Скорее всего, это обусловлено высокой равномерностью подвода тепла к обрабатываемому веществу в процессе микроволнового нагрева. Увеличение времени обработки приводит к росту размеров частиц в обоих случаях. При длительной обработке отличие в размерах частиц порошков, обработанных микроволновым излучением и термическим воздействием, исчезают. Этот результат хорошо подтверждает существование «нетермического» воздействия на процессы массопереноса в твердом теле. Воздействие высокочастотного электромагнитного поля на твердое тело вызывает образование дополнительных квазистационарных потоков веществ, циркулирующих по поверхности отдельных кристаллитов, и приводит к интенсификации процессов массопереноса. Для высокодисперсных порошков величина вклада «нетермических» эффектов будет максимальна, а по мере увеличения характеристического размера кристаллитов порошка, роль такого воздействия на процессы массопереноса в твердом теле должна значительно уменьшаться [100].

Таким образом, ультразвуковые колебания обеспечивают сверхтонкое диспергирование (не реализуемое другими методами), увеличивая межфазную поверхность реагирующих элементов. Возникающие под действием колебаний в жидкости кавитация и сопровождающие её мощнейшие микропотоки, звуковое давление и звуковой ветер воздействуют на пограничный слой и «смывают» его. Таким образом, устраняется сопротивление переносу реагирующих веществ и интенсифицируется технологический процесс.

В соответствии с этим применение ультразвукового озвучивания непосредственно в процессе осаждения гидрогелей обеспечивает получение однородной по размерам частиц смеси, высокое качество смешивания её

компонентов и представляет наиболее производительный способ получения высокодисперсных порошков [101].

В свою очередь, использование микроволновой обработки приводит к сокращению времени технологического процесса получения оксидных порошков, характеризующихся в 1.2–1.5 раза меньшими размерами областей когерентного рассеяния, по сравнению с порошками, полученными термической обработкой в тех же условиях.

1.3 Формирование структуры и свойств оксидных материалов при длительном хранении

Ранее в параграфе 1.2 говорилось об особенностях агрегации частиц синтезируемых различными способами оксидных порошков. Причинами агрегации могут быть: силы Ван-дер-Ваальса, поверхностное натяжение в присутствии жидкой фазы, электростатические силы, клеящее действие органических и неорганических веществ, твердотельные мостики [102]. В процессе агрегации уменьшается избыточная энергия тела, что в дальнейшем существенно влияет на процесс спекания порошков.

Структура и свойства порошкового материала зависят от условий его синтеза, а именно – от скорости осаждения, pH раствора осадителя, растворимости осадка, температуры, концентрации осаждаемых веществ и осадителя, скорости перемешивания при осаждении и т.д. [103], а также могут зависеть от условий, в которых находились исходные вещества до контакта и химического взаимодействия. В работе [104] в качестве дезагрегации порошков скандата иттрия рассмотрен способ измельчения в планетарной мельнице мокрым способом в течение 3 минут на различных технологических стадиях. Установлено, что наименьший размер оксидных порошков достигается при измельчении непосредственно синтезированного гидроксида до прокаливания и последующего измельчения оксида после отжига. Согласно этим данным в работе [102] было проведено исследование, заключающееся в выявлении влияния изменений условий осаждения гидрооксидов на свойства получаемых оксидов. Одним из исследуемых условий было рассмотрено нахождение гидроксида в маточном растворе – старение во времени. Подобная выдержка гидроксида в маточном растворе позволила улучшить его технологические свойства: уменьшить его объем, гидроксид легче фильтровался, быстрее и лучше отмывался от примесей, слабо сорбировал их. Подобный процесс старения приводит к совершенствованию их кристаллической решетки за счет быстрого уменьшения внутренней поверхности. При этом происходит многократная

рекристаллизация первичных частиц, прежде всего благодаря освобождению от избыточных поверхностных дефектов и растворения более дефектных областей. Вследствие чего формируется практически совершенная структура. Таким образом, при прокаливании оксиды будут наследовать элементы строения гидрооксидов. В.С. Бакунов и Е.С.Лукин изучали процесс созревания осадков в маточном растворе при получении порошков твердых растворов оксалатов иттрия и европия. Исследования микроструктуры показали, что в процессе осаждения вначале наблюдается слипание частиц размером 1–2 мкм с образованием агрегатов размером до 45 мкм. Увеличение выдержки синтезируемого гидроксида в маточном растворе до 144 ч способствует совершенствованию кристаллов, приобретению формы, характерной для оксалата иттрия и значительному их росту до 15–20 мкм. При переходе гидроксида в оксид в процессе отжига образовавшиеся кристаллы растрескиваются, возможно, из-за анизотропии возникающих напряжений, но общий характер строения частиц при этом сохраняется.

В работе Попова В.В. и Петрунина В.Ф. [105] исследован нанокристаллический порошок ZrO_2 –2%мол. Y_2O_3 , отожженный при температуре 1273 К/3ч. Было показано, что его хранение на воздухе в течение 2 лет вызывает появление моноклинной фазы диоксида циркония. Однако последующий отжиг этого порошка при температуре 1273 К/3ч приводит к ее полному исчезновению и повторному образованию 100% тетрагонального диоксида циркония. Установлено, что повторно отожженный образец практически полностью восстанавливает величину ОКР и параметры атомно-кристаллической структуры исходного порошка. В свою очередь, повторный нагрев нестабилизированного порошка ZrO_2 , содержавшего и моноклинную, и тетрагональную фазы вызывает увеличение содержания моноклинного диоксида циркония. Авторами этой работы сделано предположение, что механизм деградации высокотемпературных фаз, по-видимому, связан с преимущественной гидратацией ионов Y и образованием нанокристаллитов $Y(OH)_3$ на границе зерен $ZrO_2(Y_2O_3)$. Возникающее в результате этого уменьшение содержания ионов иттрия в кристаллической

решетке в поверхностном слое у границы зерна вызывает в нем фазовый переход с образованием моноклинной фазы диоксида циркония. Повторный отжиг приводит к дегидратации $Y(OH)_3$ и диффузии ионов иттрия обратно в кристаллическую решетку твердого раствора с образованием тетрагональной фазы. Данный механизм авторы работы [105] косвенно подтверждают анализом изменения величин ОКР, который указывает на то, что в процессе старения исходный кристаллит $T-ZrO_2(Y_2O_3)$ приобретает оболочечное строение (размер исходного $T-ZrO_2$ близок сумме ОКР смеси $(T+M)-ZrO_2$ после старения), которое при последующей термообработке исчезает с восстановлением практически прежнего размера и строения исходного кристаллита.

Согласно вышеизложенному, очевидным является то, что в процессе хранения гидроксидов и оксидов металлов реализуются принципиально разные механизмы влияния на конечный материал. Если в процессе хранения оксидов возможно изменение фазового состава, которое в процессе повторных отжигов нивелируется до исходного состояния, то при выдержке в течение длительного времени гидроксидов (причем при различных условиях) возможно существенное уменьшение размеров частиц как самого гидроксида, так и оксида, полученного при прокалке первого. Хранение гидроксида в определенных условиях может существенно влиять на свойства и структуру конечного материала.

1.4 Фазовые превращения в материалах на основе диоксида циркония

Особенностью диоксида циркония является его полиморфизм. Чистый диоксид циркония существует в трёх кристаллических формах – моноклинной (*m*), тетрагональной (*t*), кубической (*c*).

Моноклинная модификация, устойчивая при низких температурах, при нагреве до температуры ~ 1473 К переходит в тетрагональную форму, стабильную лишь при высоких температурах. Этот переход сопровождается объемным сжатием на ~ 5 – 10 % [106]. При понижении температуры ниже 1273 К происходит обратный переход в моноклинную модификацию, а следовательно, увеличение объёма и снижение плотности, что увеличивает прочность таких керамик (механические напряжения у вершины растущей микротрещины инициируют фазовый переход тетрагональной модификации в моноклинную, и, как следствие, локальное увеличение объёма и, соответственно, давления, что стабилизирует микротрещину, замедляя её рост).

Фазовое превращение ZrO_2 происходит с разрывом существующих связей в решетке. Оно протекает сравнительно медленно, и температура перехода точно не фиксируется. При наличии примесей, оказывающих буферное действие на перестройку решетки, температурный интервал перехода расширяется на 50 – 100 К в сторону понижения температуры.

Тетрагональный ZrO_2 имеет кристаллическую решетку, близкую к типу флюорита. Область существования этой модификации 1273 – 2573 К.

Кубический ZrO_2 образуется при 2573 К без заметных объемных изменений.

Все кристаллические модификации ZrO_2 при определенных температурах обратимо превращаются одна в другую по схеме $M \leftrightarrow T \leftrightarrow C$. При этом превращение $T \leftrightarrow C$ протекает с участием диффузии, а превращение $M \leftrightarrow T$ является бездиффузионным (мартенситным).

Наличие полиморфных превращений сопровождается значительным изменением объема материала, которое при моноклинно-тетрагональном превращении составляет 5 – 10 %, а при тетрагонально-кубическом ~ 3 %. Это, в

свою очередь, приводит к растрескиванию изделий уже в процессе их изготовления. Для предотвращения объёмных инверсий ZrO_2 стабилизируют переводом его в высокотемпературную модификацию путем введения добавок [107].

Стабилизация диоксида циркония, с кристаллохимической точки зрения, состоит в том, что кристаллическая решетка ZrO_2 приобретает прочные устойчивые связи, которые не могут быть разрушены при термообработке вплоть до температуры плавления. Стабилизация достигается путем перестройки тетрагональной решетки в кубическую, которая устойчива при всех температурах, и сопровождается образованием твердых растворов (типа замещения) некоторых оксидов, так называемых стабилизаторов. Такие твердые растворы с ограниченной растворимостью образуют ряд оксидов, ионный радиус катионов которых близок к ионному радиусу Zr^{4+} и имеет преимущественно кубическую кристаллическую решетку [107]. В качестве стабилизаторов наиболее часто применяют оксиды следующих металлов Ca, Mg, Y, Ce и т.д.

Степень стабилизации ZrO_2 зависит, в первую очередь, от вида стабилизатора и его количества, а также от температуры стабилизирующего отжига, количества примесей содержащихся в ZrO_2 , технологии получения стабилизированного материала и других причин. Технология производства должна быть направлена на достижение максимальной стабильности материала, на предотвращение возможной дестабилизации, т.е. распада твердого раствора. Диоксид циркония, стабилизированный CaO и Y_2O_3 , менее склонен к дестабилизации, чем стабилизированный MgO. Дестабилизация материала сопровождается его разрыхлением объёмной массы, повышением пористости и снижением всех прочностных характеристик [108]. Высокое содержание стабилизирующей добавки приводит к существованию при комнатной температуре твердого раствора в виде кристаллов кубической сингонии. Такой твердый раствор диоксида циркония называется полностью стабилизированным диоксидом циркония. В свою очередь, небольшое содержание легирующих добавок, например, как в системе $ZrO_2-8 \text{ мол.}\% \text{ CeO}_2-2 \text{ мол.}\% \text{ Y}_2O_3$, или в

системе $ZrO_2-3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$, приводит к частичной стабилизации диоксида циркония, что позволяет получить двухфазную микроструктуру материала и сохранить его прочность в условиях одновременного действия внешних нагрузок и внутренних напряжений, вызываемых полиморфными превращениями диоксида циркония.

Оптимальными условиями стабилизации ZrO_2 является сочетание трехвалентности вводимого катиона и достаточная близость его ионного радиуса с радиусом Zr^{4+} (0.82). Это положение оправдывается на примере стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия (Y^{3+} , ионный радиус – 0.97) и оксидами редкоземельных металлов. Кроме того, стабилизатор в виде Y_2O_3 устойчив к испарению и позволяет значительно расширить область гомогенности тетрагонального твердого раствора ZrO_2 , что делает возможным получение спеченной керамики, имеющей в своем составе более 90% $T-ZrO_2$, которая является наиболее перспективной из всех циркониевых керамик. Высокое содержание тетрагональной фазы реализуется в системах $ZrO_2-Y_2O_3(CeO)$. Такие системы могут существовать без распада в высокотемпературной фазе при низких температурах. Особенностью использования оксида иттрия в качестве стабилизатора является существенное снижение температуры $M \rightarrow T$ перехода. Подобной ситуации не возникает при использовании оксидов магния и кальция.

На рисунке 1.6 приведена диаграмма состояния системы $ZrO_2-Y_2O_3$.

Другими факторами, влияющими на подвижность метастабильных фаз, является размер зерна и морфология полученных порошков. Размер зерна зависит от состояния валентности и концентрация стабилизатора и оказывает большое влияние на фазовый состав [110]. С увеличением размера зерна температура мартенситного превращения уменьшается: чем меньше зерно, тем выше температура фазового превращения [111]. В связи с этим, одной из важных проблем является проблема роста зерна во время термической обработки. Темп роста зерна зависит, в основном, от коэффициента диффузии. Коэффициент диффузии метастабильных фаз выше, чем у зерен $M-ZrO_2$, и поэтому они могут испытывать так называемую низкотемпературную деградацию [112].

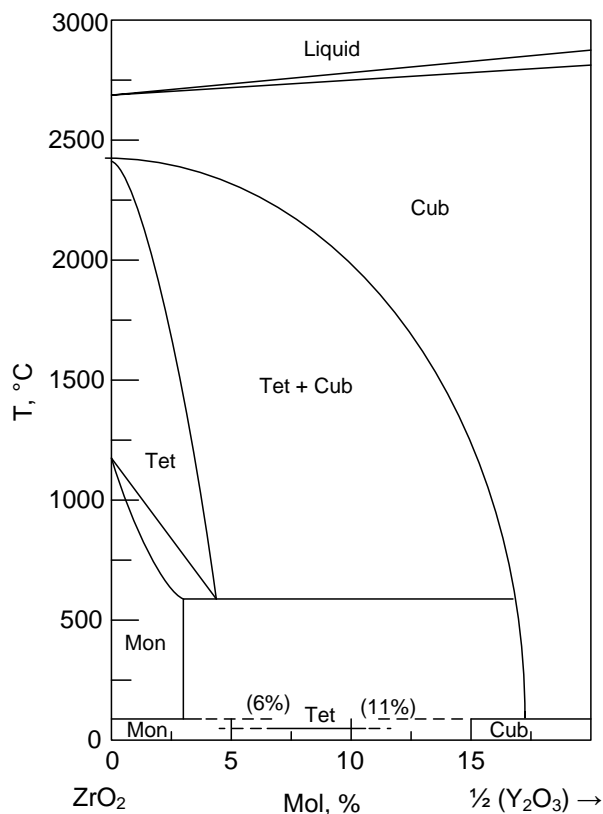


Рисунок 1.6. Диаграмма состояния системы ZrO_2 - Y_2O_3 [109]

При использовании химических методов синтеза порошка на основе ZrO_2 можно контролировать химический и фазовый составы, получать необходимые размер частиц и морфологию порошков. Так при изменении типа растворителя, значения pH, температуры реакции, молярного отношения реагентов или типа предшественников оксидов могут влиять на свойства полученной керамики [112, 113]. В работах [113] указано, что значение pH коллоидного раствора влияет на пористость, уплотняемость прессовки, на распределение стабилизирующей тетрагональной фазы, размер зерна, степень агломерации, а также оказывает значительное влияние на восприимчивость к низкотемпературной деградации ZrO_2 [43].

В работах [114, 115] были исследованы образцы ZrO_2 , легированные Y_2O_3 в количестве 2.8, 3.2, 3.7 и 4.0 мол.%. Фазовый анализ показал, что во всех исследуемых образцах, независимо от содержания стабилизирующей примеси, присутствуют две фазы тетрагональной модификации диоксида циркония с разной степенью тетрагональности: $c/a=1.006$ – 1.007 и $c/a=1.014$ – 1.015 . Первая из

них не трансформируемая, а вторая – трансформируемая ($T \rightarrow M$). В этом случае, уже при малых упругих напряжениях происходит превращение тетрагональной модификации в моноклинную, которое осуществляется на наиболее сильных концентраторах, затрудняя зарождение на них трещины. Рентгеноструктурный анализ показал, что в данном случае преобладает фаза с большей степенью тетрагональности. Авторами выявлен тот факт, что упрочнение материала линейно возрастает с количеством сохранившейся тетрагональной фазы. Подобные исследования проводились также авторами [116]. В данных исследованиях установлено, что содержание тетрагональной модификации твердых растворов ZrO_2 , способных к фазовому мартенситному превращению, должно составлять в зависимости от размера зерна такой тетрагональной фазы 15–18 мол. %. Уменьшение или увеличение содержания тетрагональной фазы, способной к мартенситному превращению под действием поля напряжения трещины, значительно снижают эффективность трансформационного превращения.

Таким образом, керамические материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония обладают уникальным сочетанием различных свойств: механической прочностью, твердостью и износостойкостью, коррозионной стойкостью, низкой теплопроводностью, высокой трещиностойкостью, возможно использование в качестве твердого электролита, а также высокой химической инертностью по отношению к кислотам и щелочам. В связи с этим границы областей применения таких материалов значительно расширяются.

1.5 Получение керамических материалов на основе ультрадисперсных порошков

Изделия из технической керамики, изготавливаемые из чистых высокоогнеупорных оксидов, можно объединить в один класс материалов из-за их высокой температуры плавления и подобия технологических методов производства изделий на их основе. Высокая температура плавления определяет многие области применения этих материалов. Однако оксидная керамика находит широкое применение не только благодаря высокой огнеупорности. В ряде случаев изделия из чистых оксидов используют в условиях нормальных или умеренно высоких температур, так как некоторые из них обладают очень высокой механической прочностью, другие – хорошими электрофизическими свойствами, третьи – исключительно большой теплопроводностью, а часть из них сочетает в себе ряд положительных свойств. Несмотря на сходство некоторых свойств, каждый из огнеупорных оксидов имеет свои индивидуальные особенности, которые определяют области применения и оказывают влияния на технологию их производства [108].

К настоящему времени хорошо развита теория, связанная с различными стадиями технологии производства, расширен набор керамических материалов, разрабатываются и внедряются новые методы их производства.

Свойства керамики зависят, во-первых, от качества исходного порошка (размера и формы частиц, фазового состава и т.д.), во-вторых, от режимов и способов компактирования порошка, в-третьих – от условий спекания (температуры и изотермической выдержки). Достаточно сложно выделить влияние конкретного фактора на свойства конечного керамического материала, поскольку происходит их одновременное воздействие в процессе его получения. Так, например, для получения керамики (с плотностью близкой к теоретической) из грубодисперсных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ требуется высокая температура спекания, что, в свою очередь, может привести к нежелательным явлениям. К таким явлениям относятся вторичная рекристаллизация и существенный рост

зерна, формирование широкого распределения зерен по размеру, сегрегация иттрия на границах зерен, образование зерен кубической фазы в областях, обогащенных иттрием, при спекании и др. [117]. Подобные явления приводят к низким физическим и механическим свойствам материала.

Преимуществом использования высокодисперсных порошков для получения керамических материалов является снижение температуры их спекания на 100–300 К по сравнению с грубодисперсными порошками [118]. Получение таких порошков представляется проблематичным, поскольку существуют определенные трудности при сохранении всех условий синтеза керамики и, как следствие, процессов, протекающих во время него. В связи с этим, многие авторы [95–97, 118–121] ставят перед собой задачу разработки комплексной технологии стабильного получения керамических материалов из нанопорошков путем получения неагрегированных нанопорошков заданного химического и фазового составов с заданным размером частиц и узким распределением их по размерам, приготовления порошка для компактирования изделия и методов спекания.

Структура материалов формируется при прессовании, заключающемся в уплотнении порошка в результате движения частиц друг относительно друга, и их последующей деформации для пластических материалов или разрушении для хрупких. Спрессованные заготовки из порошков пластичных металлов гораздо более прочны, чем из хрупких. Для увеличения прочности последних в порошок перед прессованием возможно введение жидкого связующего, называемого пластификатором, который, адсорбируясь в дефектах кристаллических решеток частиц порошка, способствует процессу деформации и, тем самым, облегчает процесс прессования порошков. В качестве пластификаторов используются: метилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт, декстрин, гидроксипропилцеллюлоза, гидоксиэтилцеллюлоза и др.

Процесс формования состоит из трех основных стадий – плотной упаковки, упругого сопротивления и деформации.

На первой стадии уплотнение идет за счет перераспределения частиц в межчастичные пустоты (арки, полости) и их более плотной упаковкой под

действием прикладываемых внешних сил. Первую стадию уплотнения часто называют структурной деформацией порошкового тела. Эта стадия сопровождается значительной разгрузкой некоторых из межчастичных контактов, происходящей уже в самом начале уплотнения порошковой массы. Такая местная разгрузка на отдельных контактных поверхностях приводит к сокращению площади соприкосновения отдельных частиц и уменьшению силы связи между частицами. Это, в свою очередь, облегчает взаимное смещение частиц и создает условия для дальнейшего пластического деформирования приповерхностных слоев остаточных контактов, которое сопровождается ускоренным нарастанием плотности порошкового тела. На второй стадии сжатый порошок упруго сопротивляется возрастающему давлению в силу того, что давление прессования еще недостаточно велико для преодоления предела текучести (прочности) материала. И хотя давление прессования монотонно возрастает, плотность порошкового тела некоторое время не увеличивается. На третьей стадии уплотнение происходит за счет пластической деформации или хрупкого разрушения частиц (в зависимости от природы и свойств прессуемых порошков), когда давление прессования превышает предел текучести порошка.

Количественная зависимость, связывающая плотность прессовки от давления прессования, наиболее удачно представлена М.Ю. Бальшиным [122]:

$$\lg p = -L(V - 1) + \lg p_{\max}$$

и

$$\lg p = -m \lg V + \lg p_{\max}$$

или

$$\lg p = m \lg \gamma + \lg p_{\max} ,$$

где p – приложенное (текущее) давление прессования; p_{\max} – давление прессования, обеспечивающее получение беспористой прессовки (максимальную плотность прессовки); L , m – постоянные, учитывающие природу прессуемого материала и называемые, соответственно, фактором и показателем прессования;

V , γ – относительный объем и относительная плотность прессовки, соответственно.

Показатель прессования m характеризует свойства порошка и может быть определен как опытным путем (из тангенса угла наклона зависимости $\lg p - \lg \gamma$), так и рассчитан по формуле

$$m = 2 + \gamma / \Delta\gamma,$$

где $\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0$, а γ_0 – относительная плотность исходного порошкового тела до приложения нагрузки к нему.

Данные уравнения составлены при следующих допущениях:

- 1) упрочнение при пластической деформации материала частиц порошка в окрестностях контактной зоны отсутствует, т.е. контактное давление постоянно;
- 2) закон Гука, выражающий зависимость между упругой деформацией и растягивающим (сжимающим) напряжением в компактном металле, согласно которому бесконечно малое приращение деформации пропорционально бесконечно малому приращению напряжения, справедлив и для пластической деформации;
- 3) материал частицы порошка в зоне контакта находится постоянно в напряженном состоянии, близком к одноосному сжатию;
- 4) деформирование компактного и порошкового тела происходит идентично, что предполагает отсутствие межчастичной (структурной) деформации при уплотнении порошка [123].

По мнению авторов работ [61, 117, 123, 124], большую степень влияния на уплотняемость порошков имеет их дисперсность. Так, наблюдается снижение плотности прессовок при использовании высокодисперсных систем в отличие от порошковых систем, имеющих размер частиц микронного диапазона. У неагломерированных порошков с умеренно мелкими частицами (0.1–1 мкм) увеличение плотности прессовок однозначно ведет к улучшению характеристик спекания. Для порошков с высокой удельной поверхностью, которые, как правило, агломерированы, такая зависимость выполняется не всегда [125].

Высокодисперсные порошки плохо прессуются обычным методом в стальных пресс-формах, поскольку большие величины перемещений штока в матрице и большой коэффициент трения о стенки пресс-формы при прессовании приводит к неравномерному распределению плотности материала по объему прессовки, связанному с потерей усилия прессования на его преодоление.

Согласно исследованиям [126, 127], доля затрат усилия прессования на преодоление внешнего трения порошка прямо пропорциональна высоте прессовки и обратно пропорциональна ее диаметру (поперечному размеру). Для данных навески прессуемого порошка и размеров пресс-формы доля давления, теряемая на внешнее трение, – величина постоянная, пропорциональная приложенному давлению; она может составлять от 60 до 100 %.

Межчастичное трение играет существенную роль, так как на его преодоление также затрачивается работа прессования, но зато давление прессования не теряется. Межчастичное трение определяет уровень достигаемой плотности прессовки и не влияет на ее объемное распределение.

Межчастичное трение приводит к затруднительному перемещению частиц порошка под прямым углом к направлению приложения прессующего усилия. Таким образом, получить высокие плотности материала в соответствующих зонах прессовки невозможно. Кроме того, согласно [124], уменьшение среднего размера частиц в порошке от ~ 1 до ~ 0.5 мкм сопровождается увеличением коэффициента межчастичного трения в 2–2.5 раза. Помимо этого, присутствие в высокодисперсных порошках отдельных частиц и агломератов разных размеров (имеющих различную плотность) приводит к формированию неоднородной структуры, что, как следствие, отражается на кинетике их уплотнения [125]. Авторы [63] объясняют данное явление тем, что на поверхности кристаллитов велика концентрация ненасыщенных химических связей, которые насыщаются при контакте частиц и обуславливают высокие адгезионные межчастичные силы. Поэтому для ультрадисперсных порошков адгезионные силы достигают больших величин, что обуславливает их сильную агломерацию.

Высокодисперсные порошки, полученные методом химического осаждения, как правило, имеют в своей структуре, как отдельные монокристаллические частицы, так и агломераты на их основе. В соответствии с диссертационной работой С.П. Буяковой [125], существенный результат по плотности и однородности структуры прессовок из высокодисперсных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ достигается изостатическим одноосным прессованием. Уплотнение таких порошков происходит в несколько этапов. С ростом давления прессования происходит процесс хрупкого разрушения частиц путем последовательного разрушения всё более прочных и мелких элементов. Выбор давления прессования конкретной высокодисперсной порошковой системы должен исходить из представлений об эволюции её структуры в процессе уплотнения.

При спекании прессовки окончательно формируется структура материала, оказывающая определенное влияние на свойства изделия из него.

Спекание, как процесс упрочнения и уплотнения спекаемого тела, сопровождается рядом физико-химических явлений. В результате спекания образуется достаточно прочное твердое тело из конгломерата (в котором частицы или зерна связаны непрочно), а также происходит изменение объема и пористости спекаемого тела.

Научное определение спеканию применительно к порошковой металлургии: спекание - это термически активируемый (самопроизвольный или под действием внешних воздействий) переход системы контактирующих твердых тел или пористых сред в термодинамически более равновесное состояние путем уменьшения площади свободной поверхности. Спекание осуществляют путем нагревания сформованного изделия до температуры, которая составляет примерно $2/3$ температуры плавления материала. В процессе спекания происходит «залечивание» пор, уплотнение и упрочнение материала [128].

Механизм спекания многокомпонентных систем обусловлен, главным образом, миграцией вакансий, прямым обменом атомами местами, перемещением атомов по междоузлиям и другими явлениями. В процессе спекания имеет место

также восстановление поверхностных окислов и собирательная рекристаллизация (рост частиц).

В процессе спекания можно различить три основных стадии. На первой стадии идет активное уплотнение и наращивание прочности материала, вторая стадия – стадия малоактивной усадки и третья – резкое затухание процесса усадки, главным образом, за счет внутреннего давления газов, находящихся в замкнутых порах.

Основным механизмом активной усадки высокодисперсных порошков на стадии нагрева является диффузия по дефектам кристаллической решетки. Чем больше дефектов имеет кристаллическая решетка и поверхность спекаемого кристалла, тем выше его поверхностная энергия. При соприкосновении мельчайших кристаллических частиц в процессе нагревания происходит перенос вещества с большей свободной энергией в места контакта в направлении частиц с меньшей свободной энергией. Движущей силой и энергетическим источником переноса вещества диффузией является разность значений свободной энергии в месте контакта вещества [108].

Таким образом, особенностью диффузии высокодисперсных систем является быстрое рекристаллизационное смещение границ зерен при сравнительно низких температурах $T \approx 0.3T_{пл}$. Высокие скорости рекристаллизации объясняются высоким значением потенциала атомов мелкодисперсной структуры [129].

1.6 Деформационное поведение керамических материалов на основе оксидов металлов

Керамика – хрупкий материал по своей природе, что обусловлено особенностями межатомного взаимодействия в химических соединениях, образующих микроструктуру керамики. Как известно, хрупкое разрушение происходит в результате распространения магистральной трещины, причиной возникновения которой являются трещеноподобные дефекты микроструктуры. В результате этого релаксация напряжений посредством пластической деформации, возникающей у дефектов микроструктуры и инициирующей образование магистральной трещины, в значительной степени затруднена по сравнению с металлическими материалами. Поэтому прочность керамики более чувствительна к размеру дефектов, чем прочность металлических материалов. Однако ситуация существенно изменяется с переходом керамики в пластическое состояние при высоких температурах. Механизмы пластического поведения керамики и металлических материалов существенно различаются. Основную роль в пластической деформации керамики играют процессы массопереноса, обусловленные точечными дефектами [130]. При обычной температуре керамические материалы не испытывают пластической деформации при нагружении, однако при точечном воздействии (вдавливании алмазного индентора) на поверхность керамики будет возникать пластическая деформация в прилегающих к месту воздействия микрообъемах материала. Сопротивление материала этой деформации называется твердостью [131].

Керамические материалы являются, как правило, многофазными. Одной из основных причин, способствующих разрушению материала, может быть различие коэффициентов линейного теплового расширения фаз, входящих в многофазовую керамику, которое приводит к повышению напряжений на границах этих фаз при изменении температуры. Кроме того, кристаллическая фаза керамики практически всегда имеет дефектную структуру, обусловленную образованием микротрещин, дислокаций, внедрением в кристаллическую решетку примесей

ионов, наличием вакансий. Под влиянием разрушающих нагрузок имеющиеся дефекты в структуре будут являться концентраторами напряжений, снижающими прочность керамического материала. Помимо этого, содержащиеся в керамике поры, зачастую внутрикристаллические, также способствуют снижению ее прочности [130] из-за концентрации напряжений вокруг пор и уменьшения контактной поверхности соприкосновения отдельных зерен. Так, зависимость прочности керамики от пористости можно описать формулой Рышкевича [133]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-n\Pi),$$

где σ_0 - прочность беспористой керамики, n - постоянная, изменяющаяся от 4 до 7, Π - пористость в долях. Таким образом, в керамике при пористости 5 %, прочность снижается на 25–40 % по сравнению с прочностью беспористого материала, а при пористости 10 % прочность уменьшается примерно в два раза.

Ещё одними из характеристик, оценивающими механические свойства керамик, является модуль упругости E , модуль сдвига G и коэффициентом Пуассона.

Модуль упругости определяется по формуле [134]:

$$\varepsilon = \sigma / E,$$

где ε – упругая деформация, σ - нормальное напряжение.

Модуль сдвига G входит в аналогичную формулу, связывающую деформацию сдвига и касательное напряжение:

$$\gamma = \tau / G,$$

где γ – упругая деформация сдвига, τ – максимальное касательное напряжение.

Коэффициент Пуассона определяется по формуле:

$$\nu = (\Delta d / d) / (\Delta l / l),$$

где $\Delta d / d$ – относительное сужение, $\Delta l / l$ – относительное удлинение испытуемого образца.

Механические свойства керамики весьма чувствительны к размеру зерна. Керамика мелкозернистого строения, как правило, обладает большей прочностью, чем крупнозернистая, при одном и том же фазовом и химическом составе.

Для трансформационно-упрочненных керамик на основе диоксида циркония при анализе зависимости прочности от размера зерна необходимо учитывать стабильность тетрагональной фазы в поле напряжений, которая зависит от размера зерна [130]. На рисунке 1.7 показана зависимость прочности ZrO_2 – керамики от размера зерна. При d менее 320 нм прочность резко возрастает. Данный размер соответствует критическому размеру зерна для устойчивости тетрагональной фазы: при $d > 320$ нм значительно увеличивается содержание моноклинной фазы и происходит растрескивание материала.

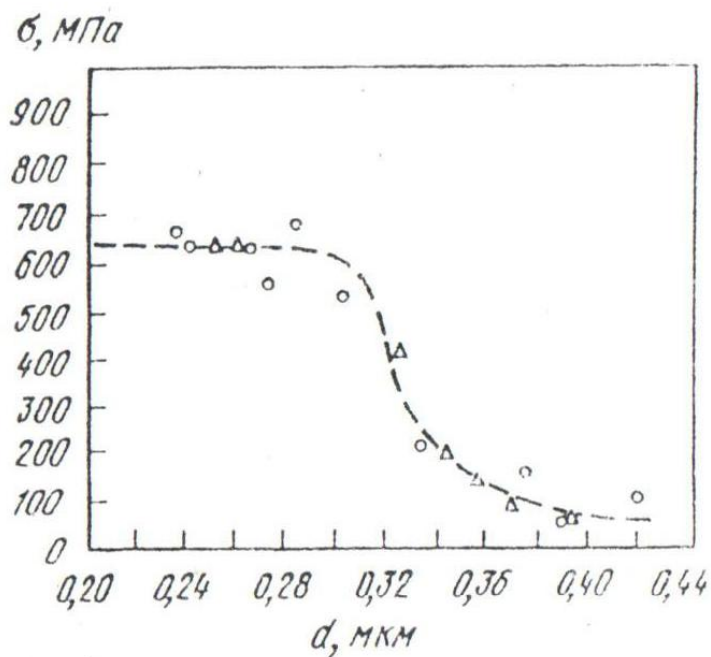


Рисунок 1.7. Зависимость прочности керамики ZrO_2 от размера зерна [123]

Прочностные свойства оксидной керамики с повышением температуры, как правило, снижаются. Разрушение керамик при относительно невысоких температурах происходит преимущественно по механизму межкристаллитного скола. В этом случае сопротивление материала будет определяться сопротивлением сколу отдельных зерен и процессами диссипации, которые зависят от структуры и свойств межзеренных границ [135, 136].

Как известно, для получения керамики с однородной структурой необходимо использование порошков с высокой степенью гомогенности и размером структурных элементов в пределах нескольких десятков нанометров [137, 138].

2 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Постановка задачи исследований

Анализ публикаций, касающийся способов получения нанокристаллических порошков на основе ZrO_2 , показал, что технологии получения нанопорошков должны позволять синтезировать высококачественные порошки с требуемыми морфологией и размерной однородностью при сохранении чистоты и гомогенности состава [1, 2]. Перечисленные характеристики в значительной степени определяют последующие стадии технологического процесса, а в конечном итоге – микроструктуру керамики и её механические свойства. Ни один из известных методов синтеза нанопорошков, в частности, оксидов металлов, не позволяет сочетать высокие показатели требуемого качества получаемого продукта и высокую производительность самого процесса получения [1–13, 15, 17, 20, 21, 24–27, 34, 42, 46–56, 58–60]. Таким образом, актуальным остается выбор метода получения высокодисперсных порошков оксидов металлов для последующего синтеза керамики на их основе.

Для получения нанокристаллических порошков ZrO_2 используют большое количество методов: физических, химических, механических и их комбинаций. Контроль над размером и формой частиц порошка в процессе синтеза более эффективно осуществляется при использовании физических методов. В свою очередь, химические методы более универсальны и производительны. Их комбинации, во многих случаях, позволяют избежать проявления недостатков каждого из них и увеличить общее количество достоинств. Обилие методов синтеза и варьирование различных параметров этих процессов позволяют получать порошки с разными морфологией, структурой и свойствами, что непосредственно сказывается на структуре и механических свойствах керамических материалов. Однако эксперименты по получению керамик на основе таких порошков не всегда завершаются успешно, поскольку, как правило, недостаточно информации о поведении таких порошковых систем при внешнем

воздействии, что значительно затрудняет прогнозирование свойств и структуры керамики на их основе.

Анализ литературы, посвященной химическим способам получения нанокристаллических порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, показал, что большое внимание исследователей уделяется химическим методам синтеза, а именно комбинациям гидротермальных методов синтеза с методом обратного осаждения [3–7]. Использование таких комбинаций ограничено невозможностью наблюдения за кристаллами в процессе роста, длительностью процесса и большим объемом перерабатываемых материалов с малым выходом синтезированного порошка. Последнее в свою очередь не приводит к увеличению экономического эффекта при их использовании.

В качестве метода синтеза порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, для последующего изготовления керамики на их основе, в данной работе был выбран метод обратного химического осаждения с целью получения нанокристаллического порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, не уступающего по качеству порошкам, синтезированным трудоёмкими и энергозатратными способами, а также получение на их основе керамических материалов. Однако метод химического осаждения не лишен недостатков, основными из которых при получении оксидных порошков, в частности $ZrO_2-Y_2O_3$, являются неравномерное распределение частиц по размерам (от 100 нм и более) и их «жесткое» агломерирование и агрегирование в процессе последующих термических обработок, что приводит к неоднородности структуры получаемых материалов. Существует большое количество публикаций [9-13, 20, 73, 74, 80–85, 91, 92, 98], в которых описываются способы устранения этих недостатков для порошковых систем $ZrO_2-Y_2O_3$. К таким способам относятся механическое измельчение порошка и ультразвуковое диагломерирование. Механическая обработка может приводить как к разрушению структурных элементов порошка, так и к их агломерированию. Ультразвуковое диагломерирование возможно как для порошка (готового к дальнейшему использованию), так и для получаемого в процессе синтеза гелеобразного осадка. Однако ни в том, ни в другом случае не представляется возможным полностью

избавиться от образования «жестких» агломератов. В связи с этим, для устранения описанных выше недостатков при получении порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ необходима модернизация метода обратного химического осаждения. Поскольку размер будущих частиц порошка определяется во время формирования гелеобразного осадка в процессе синтеза, то наиболее эффективным должно быть какое-либо воздействие на него именно на этой стадии процесса осаждения. В качестве такого воздействия была выбрана ультразвуковая обработка. Суть данной обработки заключается в том, что в процессе осаждения водный раствор солей металлов проходит ультразвуковую обработку и распыляется в раствор-осадитель для того, чтобы предотвратить локальное изменение pH раствора-осадителя, и, следовательно, увеличить однородность по элементному составу получаемых гидроксидов металлов, увеличить количество зарождающихся частиц и повысить скорость их роста. Это, в свою очередь, должно положительно отразиться на структуре и свойствах синтезированных порошков и керамики на их основе. К настоящему времени данных о поведении порошковых систем $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных таким способом, при отжигах в широком температурном интервале получено не было, несмотря на то, что они являются необходимыми, поскольку определяют дальнейшие режимы спекания керамических материалов. Кроме того, в литературе практически отсутствует информация об изучении структуры и свойств диоксида циркония, хранящегося в течение длительного времени в естественных условиях. Исключением является изучение влияния фактора старения, инициированного в лабораторных условиях при определенных режимах в автоклавах. В свою очередь, такие исследования являются немаловажными, поскольку любые изменения структуры и свойств исходных порошков значительно могут влиять на режимы синтеза, структуру и свойства керамик на их основе. В дальнейшем по тексту условимся «процесс хранения при нормальных условиях в течение длительного времени» называть «естественным старением» или «старением».

Таким образом, **целью работы** явилось изучение структуры, свойств и фазового состава порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных методом обратного

осаждения с использованием ультразвуковой обработки на стадии введения раствора солей в раствор-осадитель, и свойств спеченной керамики на их основе.

В соответствии с целью в работе поставлены следующие **задачи исследования:**

1) определить параметры (концентрацию и химический состав исходных реагентов, продолжительность реакции, pH процесса осаждения, скорость введения раствора солей в раствор осадитель, частоту колебаний ультразвуковых волн, необходимость введения ПАВ и их количество) метода обратного химического осаждения с применением ультразвуковой обработки прекурсоров для получения нанокристаллических порошков частично стабилизированного диоксида циркония, находящегося в высокотемпературной тетрагональной модификации;

2) изучить морфологию частиц, свойства и структурно-фазовое состояние порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных разработанным методом, в зависимости от температуры отжига. Изучить фазовые переходы в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ и процесс роста зёрен ZrO_2 при отжигах в широком температурном интервале (473–1373 К);

3) изучить структурно-фазовые состояния порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом обратного осаждения с применением ультразвуковой обработки и без неё, после старения;

4) получить керамические материалы $ZrO_2-Y_2O_3$ из нанокристаллических порошков, синтезированных методом обратного химического осаждения с применением ультразвуковой обработки и без неё, до и после старения, прессованием и последующим спеканием при температурах 1573 К, 1673 К, 1773 К, 1873 К, 1923 К;

5) изучить структуру, фазовый состав и механические свойства керамических материалов, полученных из синтезированных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$.

2.2 Материалы для исследований

Используемый технологический процесс получения порошка диоксида циркония, основанный на методе химического осаждения, включает три основные стадии:

- получение гелеобразного осадка гидроксида циркония $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ в результате взаимодействия азотнокислых солей циркония с водным раствором аммиака;
- обезвоживание осадка и дегидроксилизация (удаление OH-групп) гидроксида циркония нагревом до температуры 393–623 К с превращением гидроксида в аморфный ZrO_2 ;
- кристаллизацию частиц ZrO_2 при температуре 623–1373 К.

Для приготовления водных растворов использовался азотнокислый цирконил $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ Донецкого завода химреактивов марки ЧДА по ТУ 6-09-1406-76, а также азотнокислый иттрий $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ХЧ по ТУ 6-09-4676-83. Водный раствор готовился на дистиллированной воде (ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия).

Расход реагентов определяли по суммарному уравнению реакции:



Ниже приведено количество реагентов для получения порошка диоксида циркония, стабилизированного 3 мол.% оксида иттрия.

Прямое осаждение гидроксидов циркония осуществляли 25% водным раствором аммиака NH_4OH (ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия.). Для получения частиц гидроксида циркония с наименьшими размерами осаждение проводили из разбавленных растворов. Для получения необходимого количества гидроксидов циркония 118.0 г азотнокислого цирконила в виде $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и 4.02 г азотнокислого иттрия в виде $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ растворяли в 2000 мл дистиллированной воды, при этом концентрация циркония в растворе составляла ~ 20.0 г/л по цирконию. В качестве

осадителя использовали водный раствор аммиака 12.5% масс. Среднее время осаждения при перемешивании раствора механической мешалкой с частотой вращения 300 об/мин составляло ~5 ч.

Обратное осаждение проведено с аналогичным количеством и качеством исходных реагентов, что и для прямого осаждения, и заключалось в титровании необходимого количества осадителя раствором осаждаемых солей. Данный метод синтеза целесообразно применять, когда рН осаждения гидроксидов соответствующих металлов сильно различаются, как в случае циркония и иттрия. Начало осаждения гидроксидов циркония из азотнокислых растворов составляет 2.34 рН, тогда как рН осаждения гидроксида иттрия лежит в области рН=6.83.

Обратное осаждение гидроксидов циркония проводили следующими образом: в емкость помещали 570 мл 12.5% масс раствора аммиака и осуществляли постепенное (по каплям) добавление раствора осаждаемых солей металлов при постоянном перемешивании магнитной мешалкой ($n=300$ об./мин). Время осаждения составляло в среднем 7 ч.

Модернизация метода обратного осаждения заключалась в применении ультразвуковой обработки (частота колебаний $22 \pm 1,65$ кГц) на стадии введения водного раствора солей металлов в раствор-осадитель с целью предотвращения локального изменения рН раствора-осадителя в объёме не более 1 мм^3 и обеспечения полноты осаждения [139].

В каждом случае полученный гелеобразный осадок шестикратно промывали и отфильтровывали для удаления ионов NO_3^- , после чего подсушивали в микроволновой печи в течение 6 ч до воздушно-сухого состояния. Далее каждая из партий порошка (прекурсора $(\text{Zr}, \text{Y})\text{OH}$), полученная прямым, обратным осаждениями и обратным осаждением с применением ультразвукового воздействия была разделена на две части, одна из которых подвергалась механической обработке в барабанной мельнице.

Схема синтеза порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ методами химического осаждения представлена на рисунке 2.1.

Механическую обработку осуществляли в барабанной мельнице с использованием мелющих тел из высокоплотной алюмооксидной керамики в режиме сухого помола. Соотношение массы мелющих тел к массе порошка выдерживалось как 2:1. Продолжительность механической обработки составила 25 ч. Данное время механической обработки выбрано в соответствии с исследованиями, проведенными в [20, 125, 140].

Методом обратного осаждения синтезированы порошки следующих составов: ZrO_2 , ZrO_2 -1 мол.% Y_2O_3 , ZrO_2 -3 мол.% Y_2O_3 , ZrO_2 -5 мол.% Y_2O_3 , ZrO_2 -8 мол.% Y_2O_3 , ZrO_2 -10 мол.% Y_2O_3 .

Далее полученные порошки, за исключением ZrO_2 -3 мол.% Y_2O_3 , отжигались в широком температурном интервале 473–1373 К с изотермической выдержкой 1 ч. После чего изучались их структура и свойства. Порошок состава ZrO_2 -3 мол.% Y_2O_3 был разделен на две части, одна из которых непосредственно после синтеза отжигалась по режиму, описанному выше, а другая часть выдерживалась в течение длительного времени $2 \cdot 10^8$ с (~7 лет) при следующих условиях: температура 291–298 К, давление 748–760 мм рт.ст., относительная влажность воздуха 45–75%.

В ходе исследований синтезированных порошков была выбрана оптимальная температура отжига основных партий порошков для дальнейшего изготовления из них образцов оксидной керамики. Данная температура составила 773 К для порошков, полученных методом обратного осаждения, и 1273 К для порошков, полученных прямым осаждением.

Получение образцов керамики проводилось методом порошковой металлургии и заключалось в прессовании заранее подготовленных порошков и последующем спекании прессовок. Подготовка порошка заключалась в предварительной температурной обработке и введением в него органического легко выгорающего соединения – 5% раствора карбоксиметилцеллюлозы в качестве пластификатора. Полученная суспензия высушивалась в течение 3 ч в сушильном шкафу при температуре 350–373 К при постоянном перемешивании. Прессование осуществлялось при удельном давлении 216 МПа в стальных

прессформах на механическом прессе с подвижным верхним пуансоном, диаметр внутренних полостей матриц составил $\varnothing=10$ мм, $\varnothing=12$ мм. Образцы, полученные при давлении прессования ниже указанной величины, после извлечения из прессформы рассыпались на отдельные гранулы из-за недостаточного уплотнения. При увеличении давления прессования выше 225 МПа наблюдалась «перепрессовка» материала, которая заключалась в расслаивании скомпактированного образца из-за большой разницы в плотности вдоль оси прессования. Спекание образцов керамики осуществлялось при температурах 1573 К, 1673 К, 1773 К, 1873 К и 1923 К на воздухе, с изотермической выдержкой в течение 1 ч.

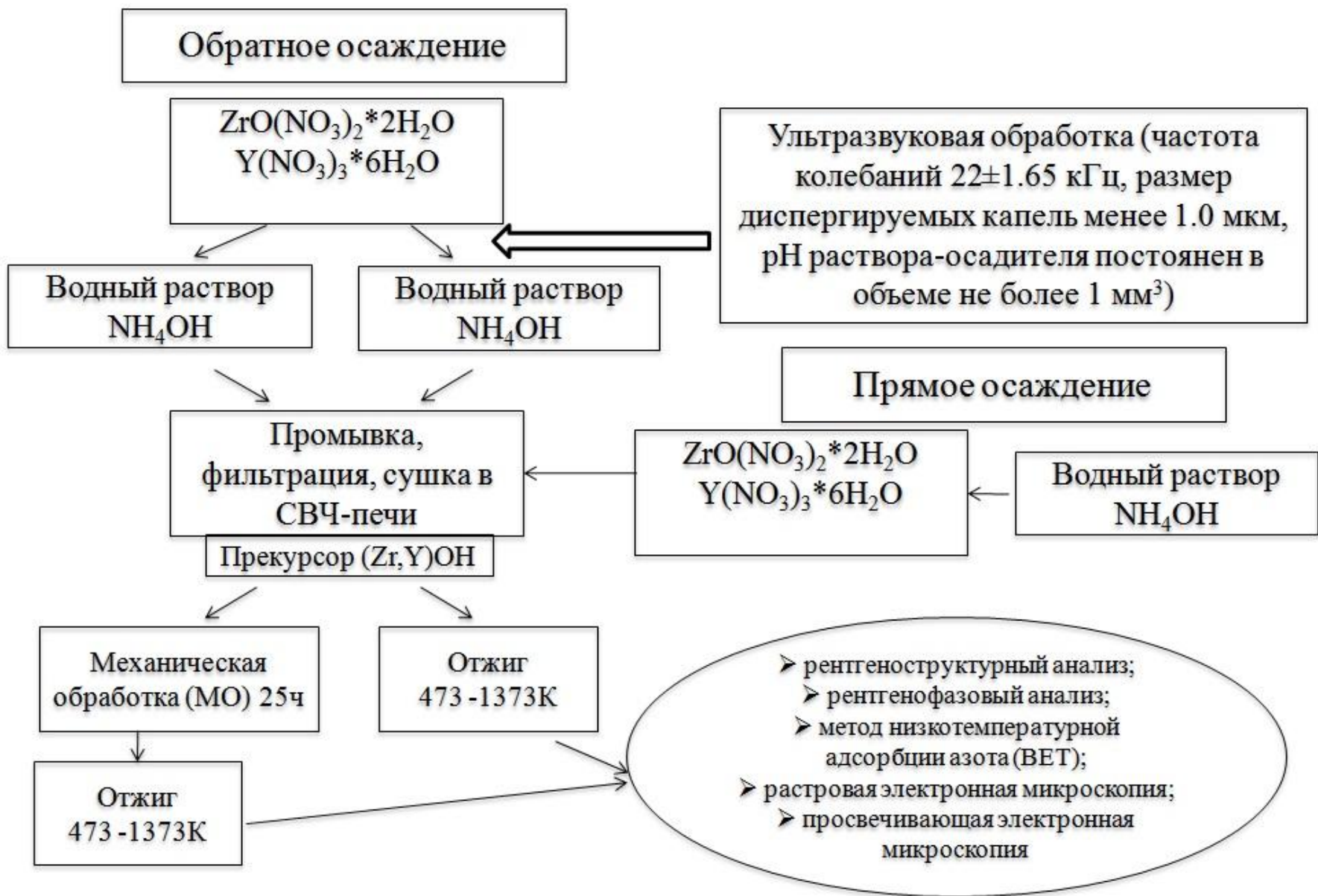


Рисунок 2.1. Схема синтеза порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ методами химического осаждения

2.3 Методики и методы исследований

Для решения поставленных задач применен комплекс методов, позволяющих изучать фазовый состав, структуру и свойства синтезированных порошков, а также структуру и особенности механического поведения пористой керамики на основе этих порошков.

Для проведения структурных исследований и механических испытаний необходима качественная подготовка исследуемых поверхностей образцов керамик. Подготовка заключается в шлифовании на алмазном круге одной из поверхностей образца до достижения ей плоскопараллельности и полировании с применением алмазной пасты разной дисперсности, до достижения зеркального блеска с целью уменьшения влияния дефектов поверхности. Качество подготовленной поверхности образцов для исследований может серьезно влиять на точность полученных результатов.

Структурные методы исследования.

Исследование структуры изучаемых порошков и образцов керамических материалов на их основе заключалось в анализе морфологии частиц (для порошка), зёрненной структуры (для керамических материалов), фазового состава и параметров тонкой кристаллической структуры.

Анализ морфологии частиц порошка включал определение величины удельной поверхности, формы частиц и построение распределений их по размерам.

Определение величины удельной поверхности порошков проводили с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (метод ВЕТ) при $T=77$ К на приборе «СОРБИ №4.1» (ЗАО «МЕТА» г. Новосибирск, Россия). По величине удельной поверхности был определен средний размер частиц, в предположении их сферичности [141].

Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ проводились на дериватографе «STA 409 PC/PG». Исследования велись в динамической атмосфере аргона, служащей для удаления газообразных продуктов химических реакций. Скорость нагрева была постоянной – 10 К/мин. Интервал

изменения температур составил от 293 до 1673 К. В эксперименте использовались тигли из корундовой керамики. Для обработки полученных данных использовалось программное обеспечение «*Proteus® Software*». Газовый анализ проводился с использованием масс-спектрометра «*QMS 403*».

Анализ зёренной и поровой структуры полученного керамического материала включал определение среднего размера зерна и объёма порового пространства полученных образцов.

Объём порового пространства материала оценивался по формуле [142]:

$$\theta = (\rho_k - \rho_n) / \rho_k * 100\% \quad (2.1),$$

где ρ_k – плотность компактного материала; ρ_n – плотность пористого образца.

Анализ морфологии частиц порошка и зёренной структуры осуществлялся методами растровой электронной микроскопии на сканирующих электронных микроскопах «*Philips SEM 515*», «*Tescan VEGA3*» при ускоряющем напряжении 80 кВ и просвечивающем микроскопе «*JEOL 2100*» при ускоряющем напряжении 200 кВ светлопольном и темнопольном режимах при непосредственном наблюдении и по снимкам. Измерение размеров частиц порошков и размеров зерен керамик осуществлялось методом случайных секущих в соответствии с ГОСТ 5639-82 «Методы выявления и определения величины зерна». По полученным данным строились распределения этих величин по размерам в виде гистограмм, определялся их средний размер $\langle D \rangle$.

Определение размеров кристаллитов осуществлялось методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе «*JEOL 2100*» при ускоряющем напряжении 200 кВ. Приготовление порошковых образцов для исследований осуществлялось методом угольных реплик [143].

Изучение фазового состава и параметров тонкой кристаллической структуры порошков диоксида циркония и керамических материалов осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре «*ДРОН-3*» с фильтрованным CuK_α излучением, съёмка велась по точкам с шагом

0.1° и 0.05° и продолжительностью экспозиции в каждой точке, достаточной для получения относительной ошибки скорости счета на фоне не более 3%.

Индицирование рентгеновских линий тетрагональной фазы осуществлялось на основе объемноцентрированной тетрагональной элементарной ячейки. Определение параметров решеток, присутствующих в порошке фаз, производилось методом экстраполяции [144, 145] по всем отражениям в интервале углов дифракции $20^\circ < 2\theta < 140^\circ$. Разделение перекрывающихся дифракционных максимумов осуществлялось с помощью компьютерной программы на основе минимизации отклонения суммарного аппроксимирующего профиля от экспериментального.

Количественное содержание фаз диоксида циркония оценивалось по соотношению интегральных интенсивностей линий $I(111)$ тетрагональной фазы и $I(\bar{1}\bar{1}1)$, $I(111)$ моноклинной фазы с использованием формулы, приведённой в работе [146]:

$$C_m = \frac{I_m(\bar{1}\bar{1}1) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}\bar{1}1) + I_m(111) + I_m(111) + I_k(111)} \times 100\% \quad (2.3).$$

Ошибка определения фазового состава составляет ~5%.

Параметры кристаллической структуры определялись по уширению рентгеновских линий на половине высоты. Размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (ОКР) и микродисторсии кристаллической решетки в образцах рассчитывались из дифракционных максимумов на малых и больших углах дифракции, соответственно [144].

Плотность и пористость образцов оценивались по массе, объему и теоретической плотности.

Механические испытания.

Испытания на сжатие образцов керамики осуществляли по стандартной методике на испытательной машине «Instron-1185» с постоянной скоростью нагружения 0,2 мм/с. Испытания проводились на образцах цилиндрической формы. В процессе нагружения фиксировались осевая сжимающая нагрузка и

укорочение образцов. По полученным данным строилась зависимость «напряжение σ (МПа) – относительная деформация ε (%)» с учётом жесткости испытательной машины. Расчет предела прочности проводили по формуле:

$$\sigma = P/S,$$

где P – разрушающая нагрузка, S – площадь, к которой прикладывается нагрузка.

Твердость образцов определялась методом индентирования. Индентирование проводили с помощью твердомера ТПП-10 на полированной поверхности. При нагрузке 10 кг было сделано 10 отпечатков. Измерения длин диагоналей отпечатков проводилось с помощью оптической микроскопии. Твердость при внедрении индентора определяли по ГОСТ 2999-75 и рассчитывали по формуле:

$$H_v = 1.854P/d^2,$$

где P – величина нагрузки, кгс; d – среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

3 СВОЙСТВА, СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ

$ZrO_2-Y_2O_3$

До настоящего времени данных о поведении порошковых систем $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом обратного осаждения с применением УЗО на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель, при отжигах в широком температурном интервале (473–1373 К), получено не было. Эта информация является необходимой, поскольку определяет оптимальные режимы спекания плотных керамических материалов из этих порошков.

Кроме того, помимо структуры и свойств порошковых систем необходимо исследовать их фазовый состав, поскольку соотношение тетрагональной, моноклинной и кубической фаз ZrO_2 определяет механические свойства материала, изготовленного на их основе. Учитывая данное обстоятельство, в настоящем разделе помимо свойств и структуры порошковых систем на основе $ZrO_2-Y_2O_3$, представлены результаты исследований их фазового состава при различных температурах отжига.

Приведены исследования влияния длительного хранения (старения) прекурсоров $Zr, Y(OH)$ на фазовый состав, структуру и свойства порошков ZrO_2 после отжигов.

3.1 Морфология частиц и структурно-фазовое состояние порошковой системы $ZrO_2-Y_2O_3$, полученной методом прямого химического осаждения

На рисунке 3.1 представлено РЭМ изображение синтезированного методом прямого химического осаждения порошка состава $ZrO_2-Y_2O_3$.

Частицы порошков составов ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 и ZrO_2-5 мол.% Y_2O_3 представляют собой преимущественно агломераты и отдельные частицы нерегулярной формы. Средний размер агломератов составил ~ 18 мкм, средний размер неагломерированных частиц составил \sim от 5 мкм и меньше.

Величина удельной поверхности таких порошков в исходном состоянии составила $S_{уд.}=20$ м²/г. Отжиги порошков при температурах 573–1373 К приводят к изменению удельной поверхности от 110 до 1 м²/г, соответственно.

Согласно данным рентгеновского анализа, фазовый состав порошка ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 представлен преимущественно низкотемпературной моноклинной модификацией диоксида циркония. Порошок состава ZrO_2-5 мол.% Y_2O_3 в широком температурном интервале отжигов является преимущественно тетрагональным (рисунок 3.2).

Согласно литературным данным и проведенным в соответствии с ними экспериментами, получение сложных оксидных порошков гомогенного состава методом прямого осаждения невозможно, поскольку рН осаждения различных компонентов в получаемой системе, как правило, различно.

Кроме того, одной из задач исследований являлось получение порошков системы $ZrO_2-Y_2O_3$ в высокотемпературной тетрагональной модификации диоксида циркония. Однако методом прямого химического осаждения планируемого результата достичь не удалось. В связи с чем порошки, полученные данным методом, подробно не исследовались и не рассматривались в качестве исходного материала для синтеза керамики.

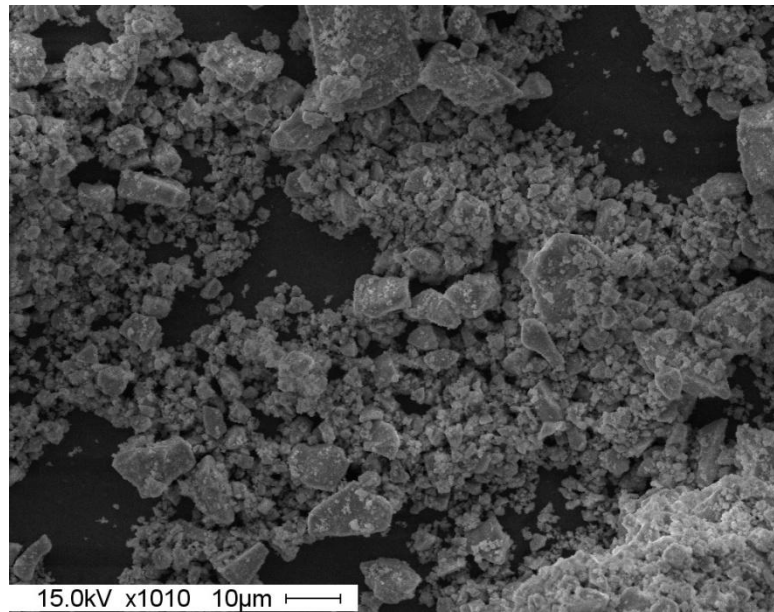


Рисунок 3.1. РЭМ изображения порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, полученного методом прямого химического осаждения

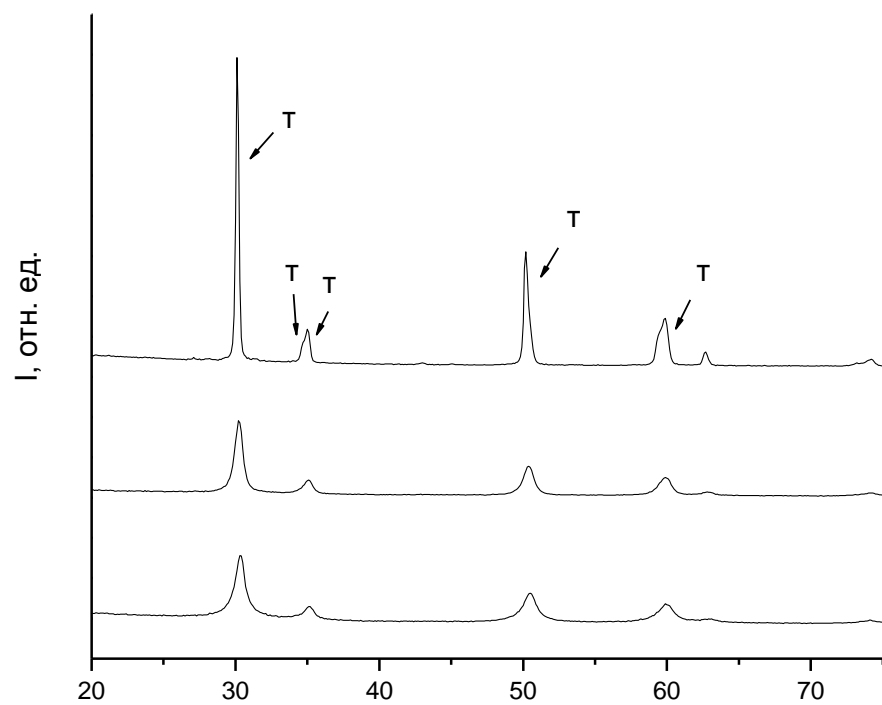


Рисунок 3.2. Рентгенограммы образцов порошка ZrO_2-5 мол.% Y_2O_3 , отожженного при температурах: 1 – 573 К, 2 – 973 К, 3 – 1373 К

3.2 Морфология частиц и свойства порошков системы $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных методом обратного химического осаждения

В диссертационной работе исследованы порошки частично стабилизированного диоксида циркония. Получены три партии порошков, условия их синтеза и состав прописаны в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Условные обозначения синтезированных порошков системы $ZrO_2-Y_2O_3$

Номер партии	№ образца	Состав	Особенности метода получения порошков
I*	1	ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3	Метод обратного осаждения
	2	ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3	Метод обратного осаждения, последующая механическая обработка – 25 ч
	3	ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3	Метод обратного осаждения с применением ультразвуковой обработки (УЗО)
	4	ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3	Метод обратного осаждения с применением УЗО, последующая механическая обработка – 25 ч
II	5	ZrO_2	Метод обратного осаждения
	6	ZrO_2-1 мол.% Y_2O_3	
	7	ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3	
	8	ZrO_2-5 мол.% Y_2O_3	
	9	ZrO_2-8 мол.% Y_2O_3	
	10	ZrO_2-10 мол.% Y_2O_3	
III	5'	ZrO_2	Метод обратного осаждения с применением УЗО
	6'	ZrO_2-1 мол.% Y_2O_3	
	7'	ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3	
	8'	ZrO_2-5 мол.% Y_2O_3	
	9'	ZrO_2-8 мол.% Y_2O_3	
	10'	ZrO_2-10 мол.% Y_2O_3	

*Образцы порошков I партии под №2, 3 в течение длительного времени хранились в нормальных условиях, после чего отжигались в широком температурном интервале, а затем исследовались их морфология, структура и свойства (далее по тексту – порошок/ки после естественного старения или порошок/ки после старения).

Условимся называть прекурсорами или исходными порошками синтезированные гидроокиси $(Zr,Y)OH$, доведенные до воздушно-сухого состояния.

Исходные порошки ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 партии I, синтезированные методом обратного осаждения и методом обратного осаждения с использованием УЗО, были разделены на две части. Одна из частей подвергалась механической обработке в барабанной мельнице в течение 25 ч. Время обработки в мельнице

выбрано в соответствии с данными опубликованными в [147, 148]. Механическая обработка порошка в барабанной мельнице в течение 25 ч при комнатной температуре является наиболее эффективной и приводит к значительному уменьшению среднего размера частиц.

Анализ морфологии частиц исходных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ по изображениям, полученным на растровом электронном микроскопе (РЭМ) (рисунки 3.3, 3.4 и 3.5), показал, что исследуемые порошки, синтезированные без применения УЗО как после механической обработки (образец № 2), так и в исходном состоянии (образец № 1) представляют собой плотные монолитные блоки нерегулярной формы, которые, в свою очередь, образуют многочисленные агломераты неправильной формы. Обработки порошковых систем в широком температурном интервале не приводят к значительному изменению формы частиц, однако размер частиц с увеличением температуры отжига уменьшается, и частицы становятся более рыхлыми [149]. Частицы порошка образца № 2 после естественного старения и отжига при 1273 К представляют собой рыхлые агломераты размером ~ 6 мкм. Полученное значение в 2.5 раза больше, чем размер частиц для исходного порошка, отожженного при той же температуре, что может являться следствием агломерации исходного порошка в более крупные частицы за счет адсорбции влаги на их поверхности, а затем частичного спекания их в процессе отжига (рисунок 3.9).

Частицы порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного с использованием УЗО, в исходном состоянии (образец № 3) представляют собой плотные, близкие к сферам, отдельные частицы и агломераты той же формы, состоящие из них (рисунок 3.6а). Механическая обработка порошка (образец № 4) приводит к скатыванию частиц в сферические рыхлые агломераты (рисунок 3.6б). При этом наблюдается их намагничивание, связанное, по-видимому, с ультразвуковой активацией образующихся частиц в процессе синтеза и последующей механической обработкой. Отжиг таких порошков не приводит к изменению начальной формы частиц (рисунки 3.7 и 3.8). Размер частиц, аналогично как и для

порошка, синтезированного без использования УЗО, уменьшается с ростом температуры отжига.

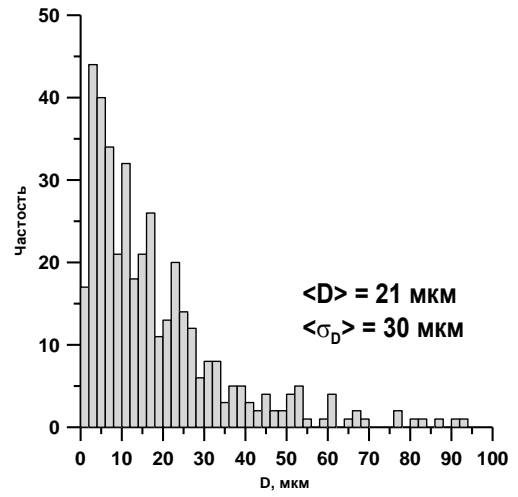
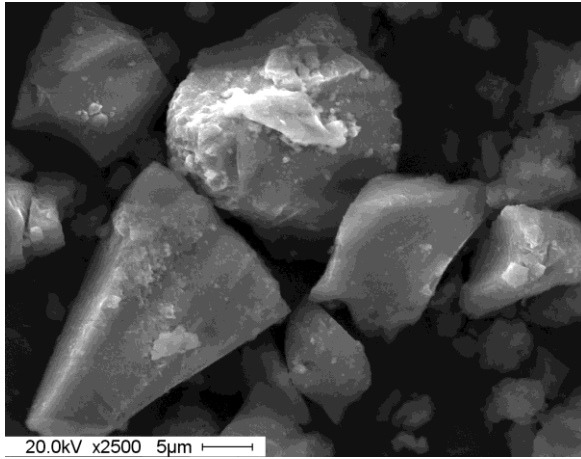
Размер частиц порошка после старения, отожженного при 1273 К, равен 0.4 мкм, что в 18 раз меньше размеров частиц исходного порошка (до старения) отожженного при той же температуре и ниже значения размера частиц порошка синтезированного без УЗО (образец № 2). Подобная разница в размерах частиц порошков может быть обусловлена тем, что частицы порошка образца № 3 в исходном состоянии имеют более развитую поверхность, чем частицы порошка образца № 2 (рисунок 3.9). По истечению большого количества времени $2 \cdot 10^8$ с (~7 лет) частицы порошка № 3 вследствие более развитой морфологии адсорбируют на своей поверхности влагу, кислород, возможно, другие соединения, присутствующие в атмосфере воздуха (при хранении порошка), которые, проникая в поры и трещины агломерированных рыхлых частиц, разбивают их на отдельные более мелкие. Соответственно их спекание между собой в процессе отжигов не происходит.

Средний размер частиц исходных и механически обработанных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, а также порошков после естественного старения представлен в таблице 3.2 [150].

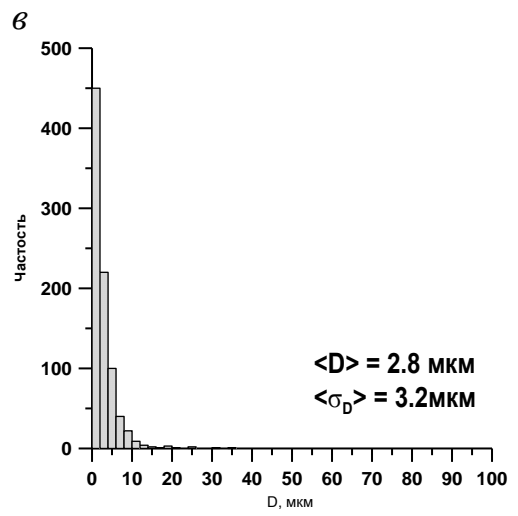
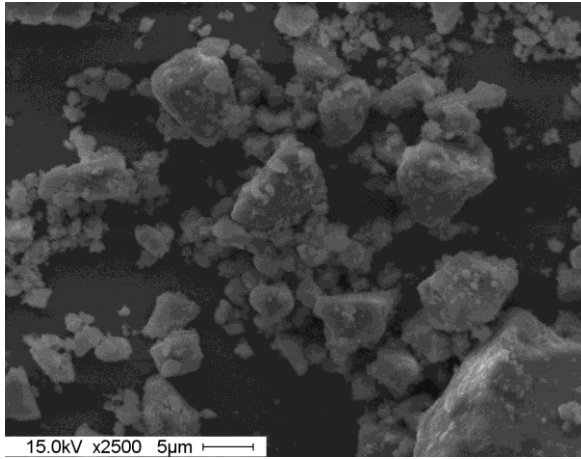
Распределения частиц по размерам всех порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ I партии, синтезированных как с применением УЗО, так и без него, носят унимодальный характер [149].

Таблица 3.2. Средний размер частиц порошка $ZrO_2-3 \text{ мол.}\%Y_2O_3$, рассчитанный по данным РЭМ

	Образец № 1	Образец № 2		Образец № 3		Образец № 4
Исходный, мкм	21	2.8		11.4		7
отжиг при 573 К, мкм	14	4		8		7
отжиг при 1273 К, мкм	4.3	2.5	6.4 (после старения)	7.2	0.4 (после старения)	3.4



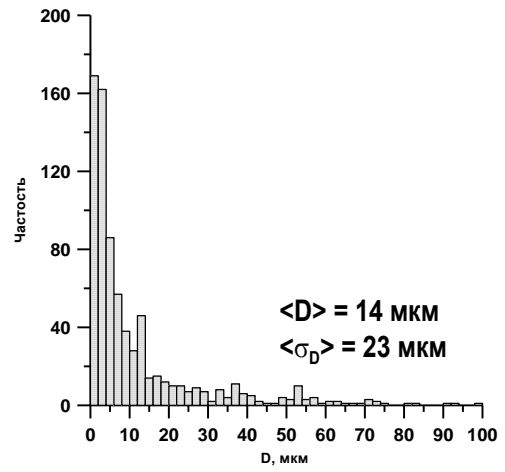
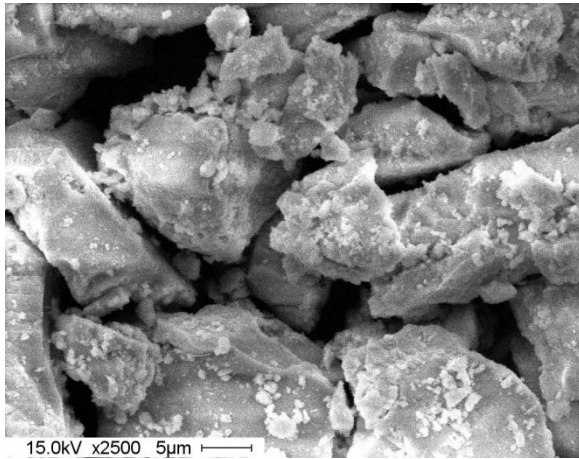
а



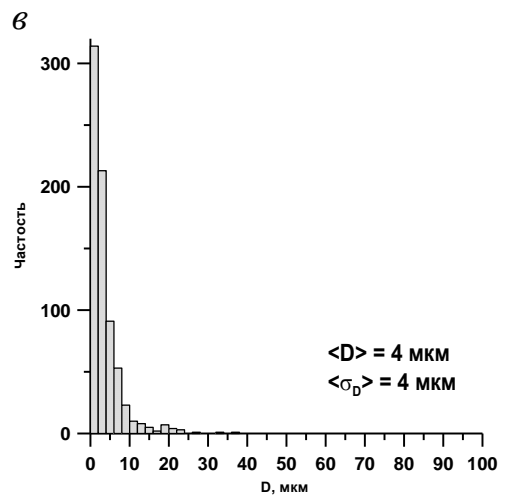
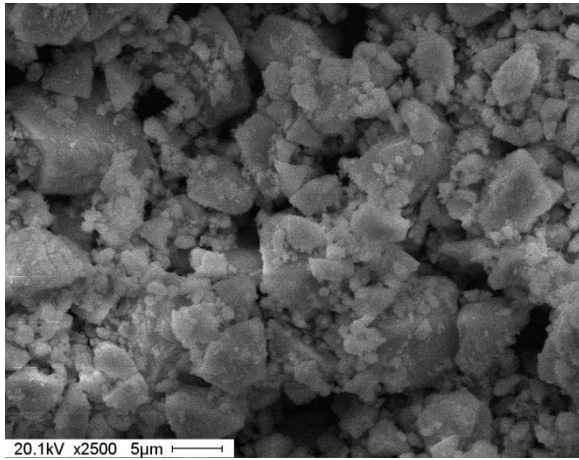
б

в

Рисунок 3.3. Распределения частиц по размерам и РЭМ изображения порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$: а, в – образец № 1, б, г – образец № 2



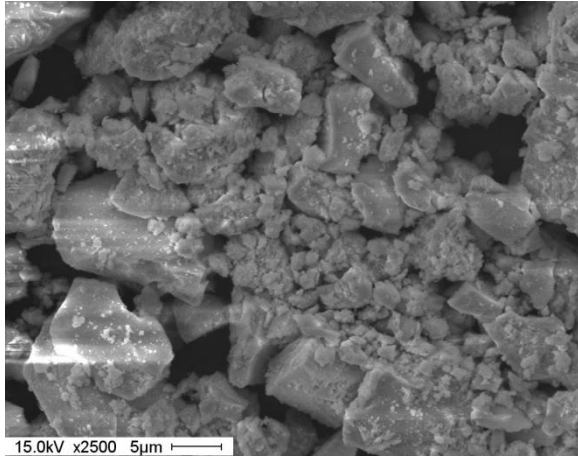
a



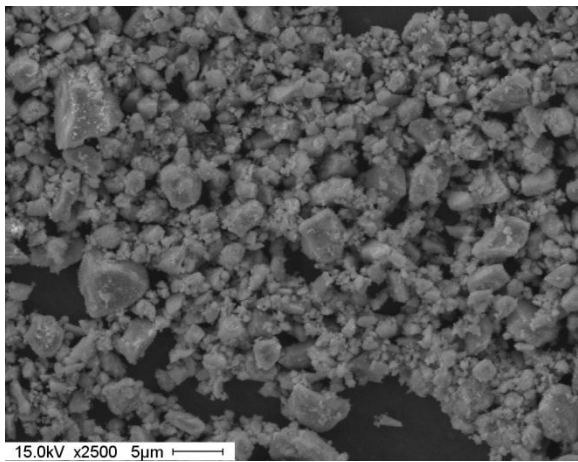
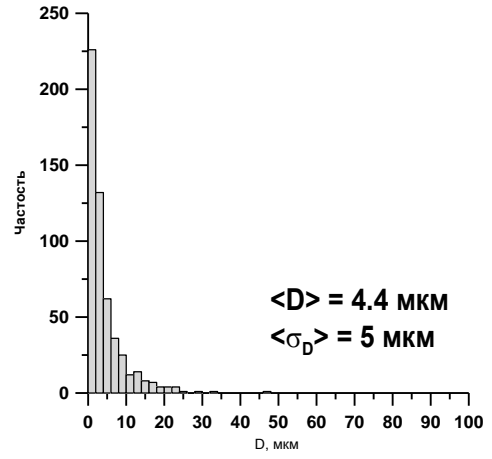
б

в

Рисунок 3.4. Распределения частиц по размерам и РЭМ изображения порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, после отжига при 573 К: а, в – образец № 1, б, г – образец № 2

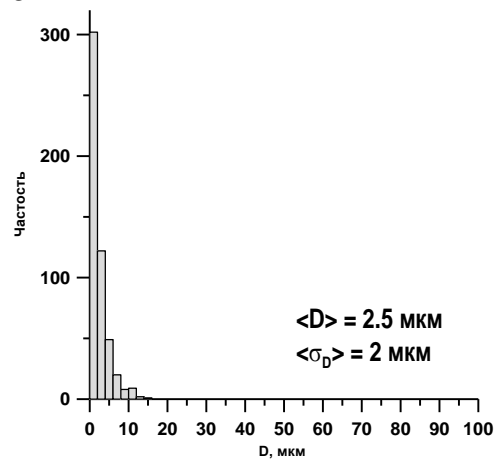


а



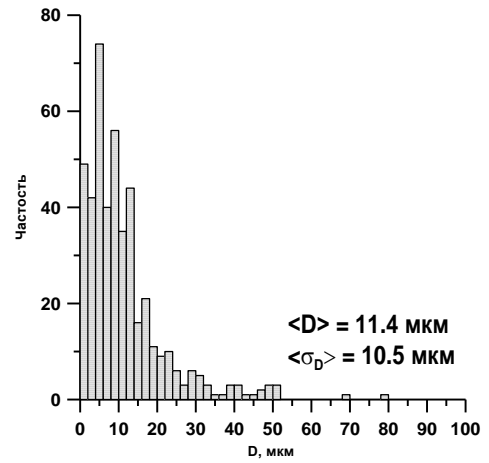
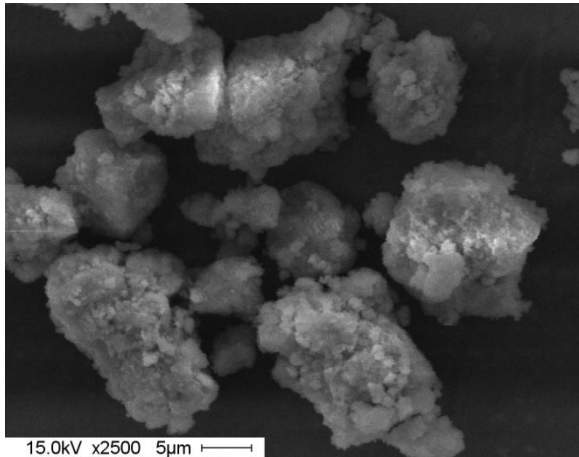
б

в

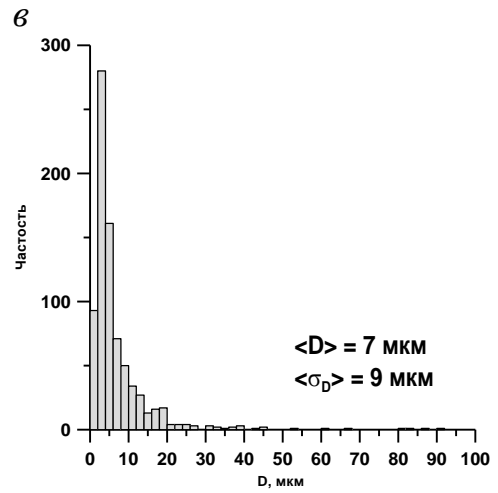
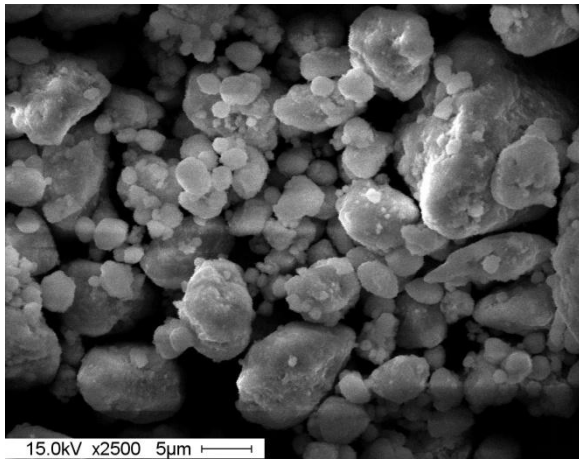


г

Рисунок 3.5. Распределения частиц по размерам и РЭМ изображения порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, после отжига при 1273 К: а, в – образец № 1, б, г – образец № 2



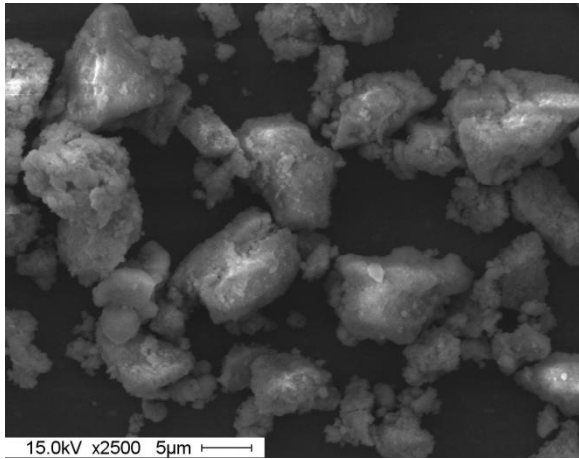
а



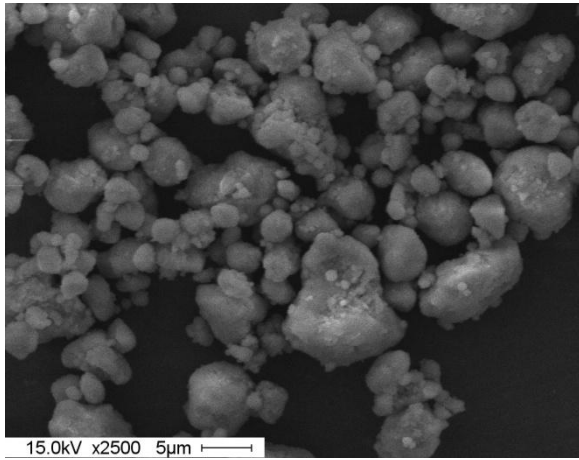
б

в

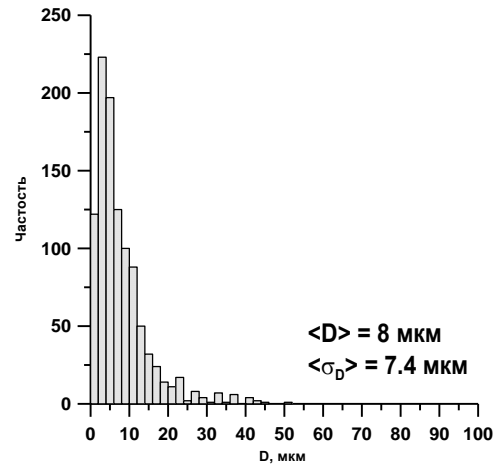
Рисунок 3.6. Распределения частиц по размерам и РЭМ изображения порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, синтезированных с УЗО: а, в – образец № 3, б, г – образец № 4



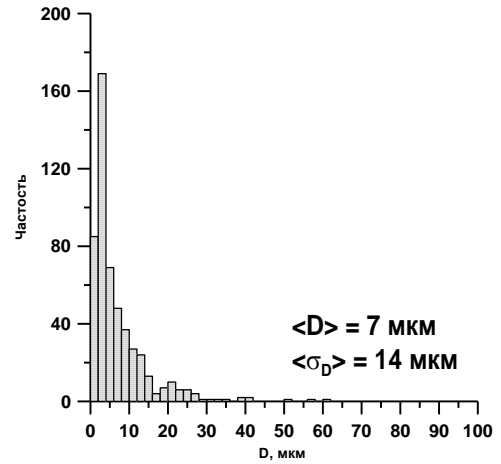
а



б

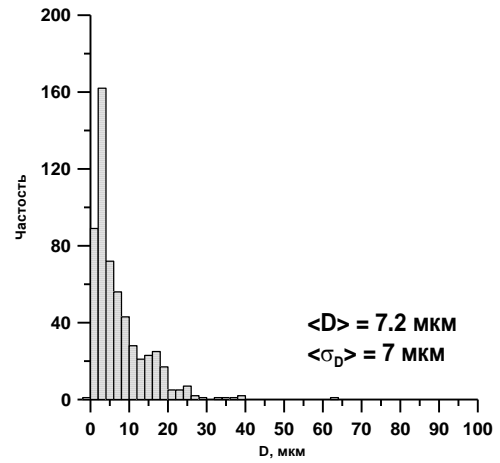
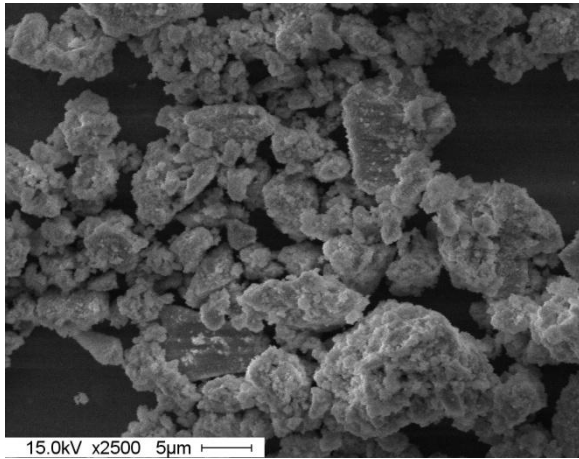


в

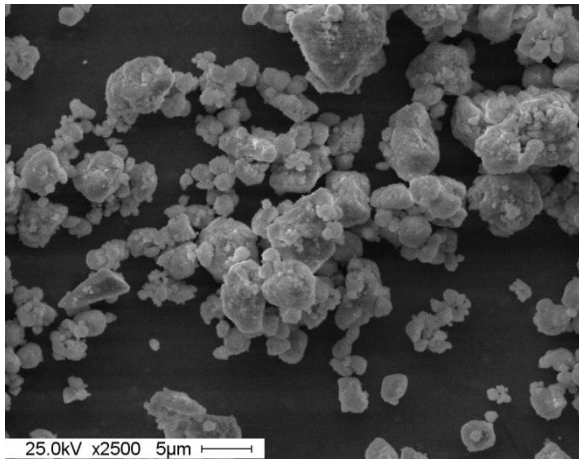


г

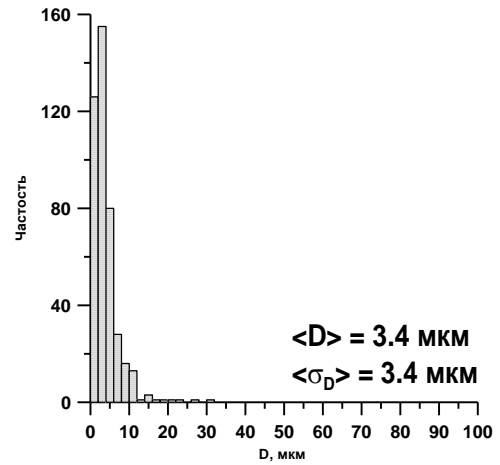
Рисунок 3.7. Распределения частиц по размерам и РЭМ изображения порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, синтезированных с УЗО после отжига при 573 К: а, в – образец № 3, б, г – образец № 4



а



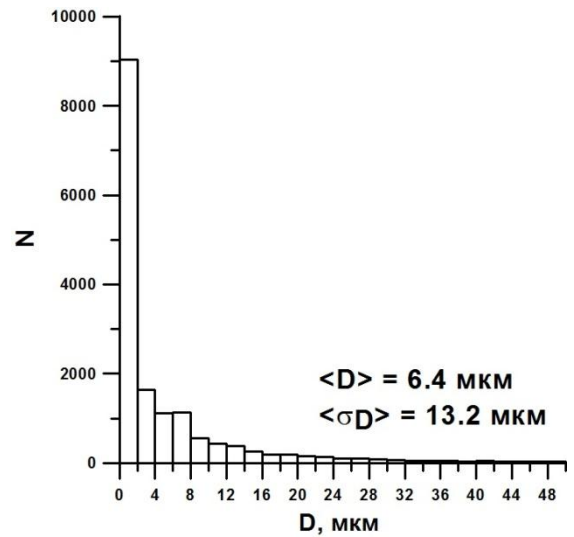
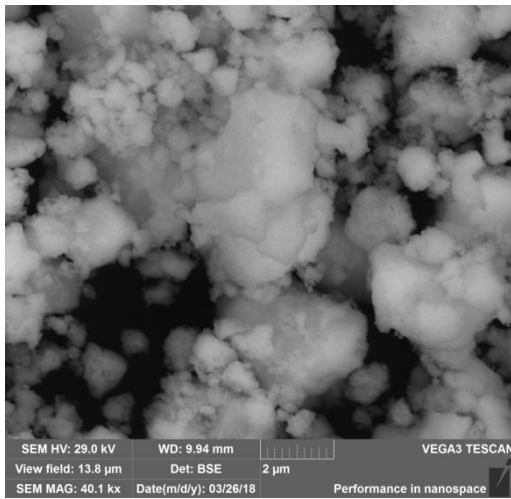
б



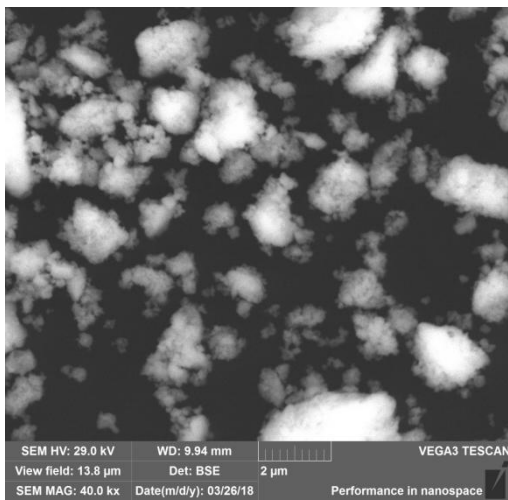
в

з

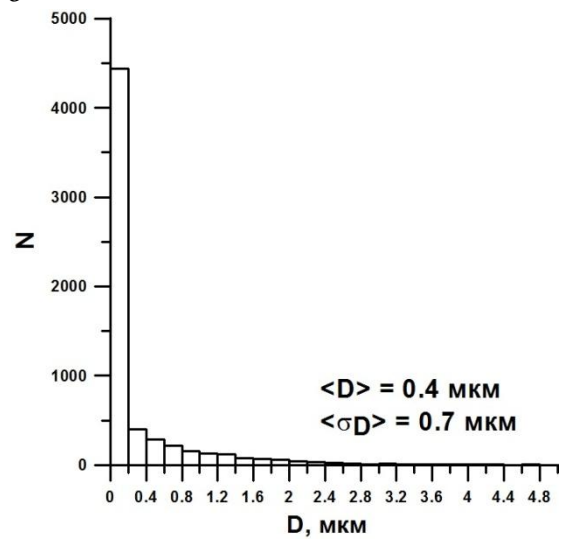
Рисунок 3.8. Распределения частиц по размерам и РЭМ изображения порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, синтезированных с УЗО после отжига при 1273 К: а, в – образец № 3, б, з – образец № 4



а



б



в

г

Рисунок 3.9. Распределения частиц по размерам и РЭМ изображения порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных с УЗО после естественного старения, отжиг 1373 К: а, в – партия I образец № 2, б, г – партия I образец № 3 (см. таблицу 3.1)

Механическая обработка порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных без применения УЗО, приводит к однородному распределению частиц по размерам (рисунок 3.10). Увеличение температуры отжига не оказывает значительного влияния на это распределение. Однако для порошков, не подвергавшихся механической обработке, наблюдается уменьшение величины дисперсии с ростом температуры отжига, что обусловлено увеличением однородности в распределении частиц по размерам. Данную зависимость можно разделить на два участка: до температуры ~ 700 К – происходит резкое уменьшение величины, определяющей однородность распределения частиц по размерам, с дальнейшим ростом температуры – реализуется её незначительное уменьшение. Это может быть связано с тем, что до температуры ~ 700 К протекает процесс удаления абсорбционной воды и органических соединений, присутствующих на поверхности частиц и связывающих их друг с другом.

В свою очередь, механическая обработка и увеличение температуры отжига не оказывают существенного влияния на характер распределения частиц по размерам порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных с применением УЗО. Это свидетельствует о том, что данный порошок является более однородным по гранулометрическому составу, чем порошок, синтезированный без УЗО. Таким образом, использование ультразвукового воздействия в процессе синтеза порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ позволяет избежать дополнительной их механической обработки и сократить технологический процесс их получения.

На рисунке 3.11а представлены зависимости величины удельной поверхности от температуры отжига для исходных и механически обработанных порошков, синтезированных методом обратного осаждения с применением УЗО и без неё.

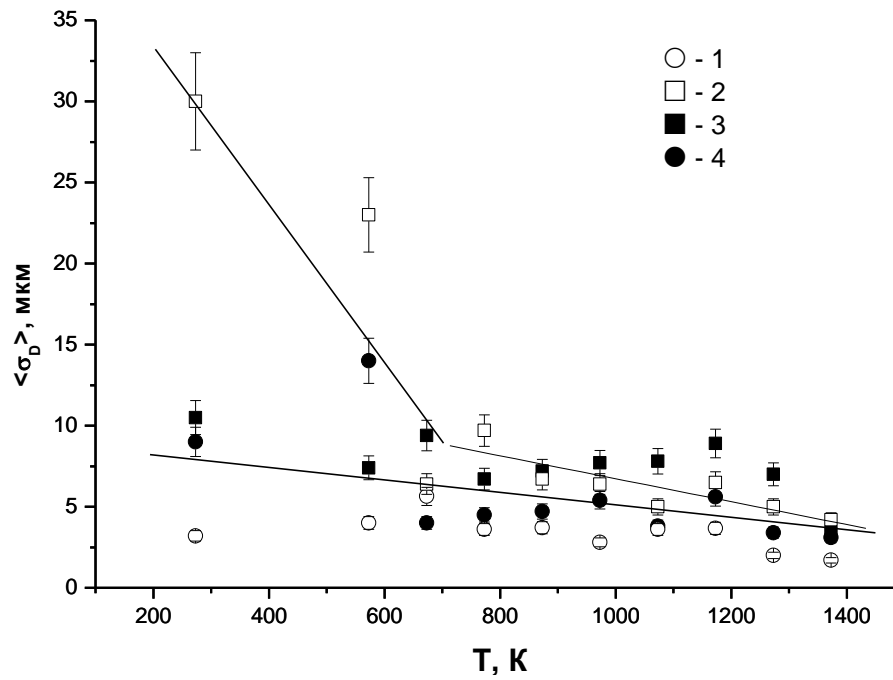


Рисунок 3.10. Зависимости $\langle \sigma_D \rangle$ от температуры отжига порошков ZrO_2 - Y_2O_3 : 1 – без УЗО с последующей механической обработкой, 2 – без УЗО, 3 – с УЗО, 4 – с применением ультразвуковой и последующей механической обработками

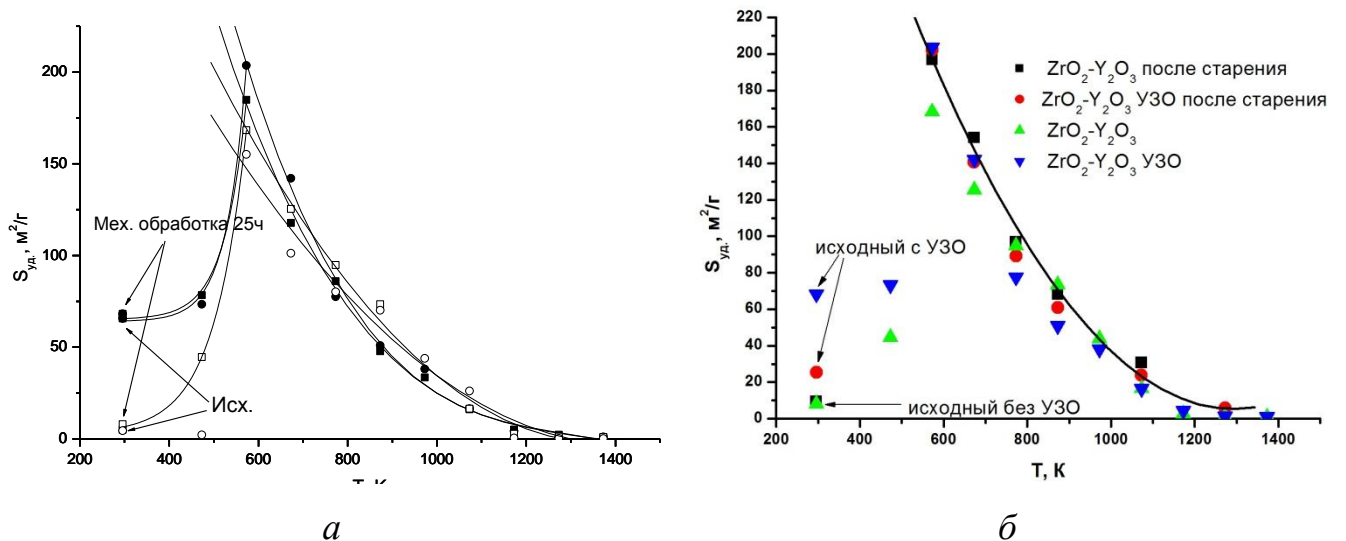


Рисунок 3.11. Зависимость величины удельной поверхности от температуры отжига порошков ZrO_2 - Y_2O_3 , *a* – полученных методами: \circ – обратного осаждения, \square – обратного осаждения с последующей механической обработкой, \blacksquare – обратного осаждения с УЗО, \bullet – обратного осаждения с применением ультразвуковой и последующей механической обработками; *б* – сравнение величин удельных поверхностей до и после старения

Из рисунка видно, что величина удельной поверхности для исходного порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного с применением УЗО, значительно выше, чем для порошка, полученного без ее применения. В свою очередь, механическая обработка этих порошков не приводит к значительному увеличению удельной поверхности (таблица 3.3). Это означает, что порошок, синтезированный с использованием УЗО, имеет частицы с более развитой поверхностью и меньшим размером. Последующий отжиг в интервале температур 296–573 К приводит к увеличению величины удельной поверхности, которая уменьшается при дальнейшем увеличении температуры. Увеличение величины удельной поверхности связано с удалением адсорбционной воды с поверхности частиц и структурно связанной ОН-группы до температуры 573 К [151]. Дальнейший рост температуры отжигов приводит к уменьшению величины удельной поверхности, что связано с активной рекристаллизацией и ростом кристаллитов [152, 153].

Величины удельных поверхностей порошка $ZrO_2-Y_2O_3$ (образец №1), синтезированного без применения УЗО до и после старения в исходном состоянии (не отожженные), практически одинаковы, в то время как величины удельных поверхностей порошка, полученного с применением ультразвука до и после старения, отличаются друг от друга. Так старение исходного порошка образца №3 на воздухе приводит к снижению величины удельной поверхности в 3 раза по сравнению с ее первоначальной величиной. Порошок, «пролежавший» в течение длительного времени адсорбировал на своей поверхности различные частицы, находящиеся в атмосфере, в том числе и влагу (что подтверждается измерением влажности порошков: до старения – 2.96%, после старения – 10.5%), тем самым уменьшив свою удельную поверхность. Последующие отжиги полностью восстанавливают состояние состаренного порошка до исходного (рисунок 3.11б). Величины удельных поверхностей состаренных порошков после отжига при 1273 К, 1373 К выше в ~2 и ~5 раз (соответственно для образцов №2 и №3), чем у порошков, исследованных до старения, отожженных при этих же температурах, вследствие изменения морфологии частиц и их частичного разрушения под действием временного фактора и внешних условий [193, 194].

Таблица 3.3. Удельная поверхность частиц порошка ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3

Партия I	Образец № 1	Образец № 2		Образец № 3		Образец № 4
		исходный	после старения	исходный	после старения	
Исходный, m^2/g	5	8	9.2	65	25.4	68
отжиг при 673 К, m^2/g	125.4	168	154	142.1	140.7	185
отжиг при 1273 К, m^2/g	0.2	1.2	2.6	1.2	5.8	2.2

Анализ морфологии частиц порошков II и III партий, вне зависимости от количества стабилизирующей добавки, показал, что форма частиц их схожа с формой частиц порошков, синтезированных в I партии (образцы №1 и №3). Причем, форма частиц порошков II партии соотносится с формой частиц порошка образца №1, синтезированного без применения УЗО, а III – с формой частиц порошка образца №3. Однако частицы этих порошков являются сильно агломерированными. Средний размер частиц порошков, отожженных при 473 К в зависимости от количества стабилизирующего компонента, представлен на рисунке 3.12. Из рисунка видно, что с увеличением количества стабилизирующей добавки средний размер частиц порошков экспоненциально уменьшается, также уменьшается дисперсия. Дальнейшие отжиги в интервале температур 573–1273 К порошков с содержанием стабилизатора до 3 мол. % включительно приводят к уменьшению среднего размера частиц до ~3 мкм, в то время как размер частиц для порошков с количеством Y_2O_3 более 3 мол. % остается неизменным.

На рисунке 3.13 представлена зависимость величины удельной поверхности от температуры отжига для порошков, синтезированных в I, II партиях. Данная зависимость является типичной для всех синтезированных методом обратного осаждения порошков диоксида циркония с различным содержанием стабилизирующей добавки Y_2O_3 (1, 3, 5, 8, 10 мол. %). Диапазон значений величин удельной поверхности исходных (не отожженных) порошков, синтезированных с применением УЗО и без неё различен (рисунок 3.14). Так величины удельной поверхности для порошков из II партии варьируются в интервале 3.5–53.85 m^2/g с увеличением содержания стабилизирующей добавки.

Для порошков III партии диапазон этих значений в 3 раза меньше – 4.4–15.6 м²/г (рисунок 3.14). Этот факт свидетельствует о том, что порошки, полученные с применением УЗО, являются более однородными по гранулометрическому составу и имеют частицы с более гладкой поверхностью по сравнению с порошками, синтезированными без УЗО.

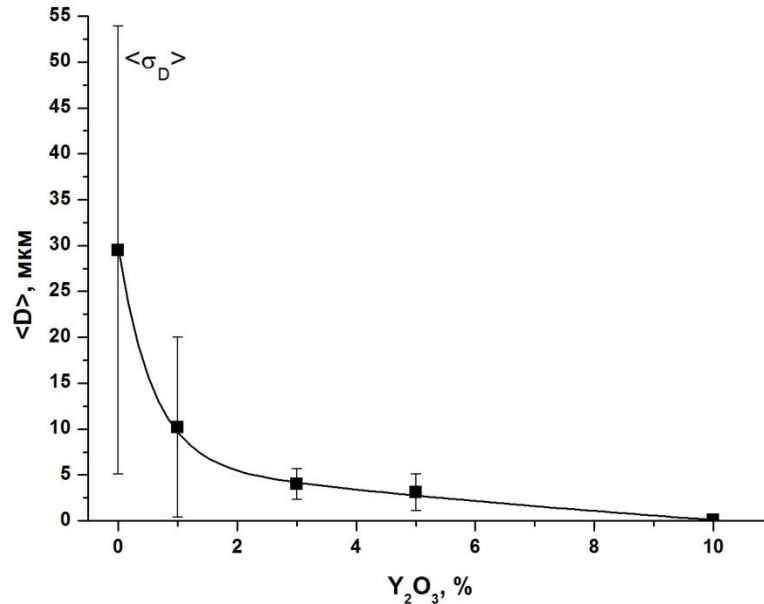


Рисунок 3.12. Зависимость среднего размера частиц (рассчитанного по РЭМ изображениям) порошков ZrO_2 – Y_2O_3 , отожженных при 473 К.

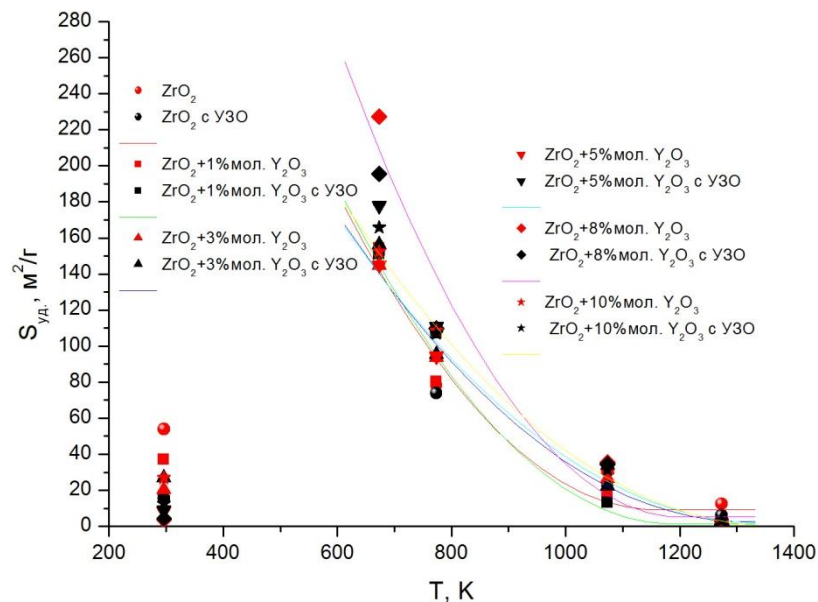


Рисунок 3.13. Зависимость величины удельной поверхности от температуры отжига порошков ZrO_2 с различным содержанием Y_2O_3

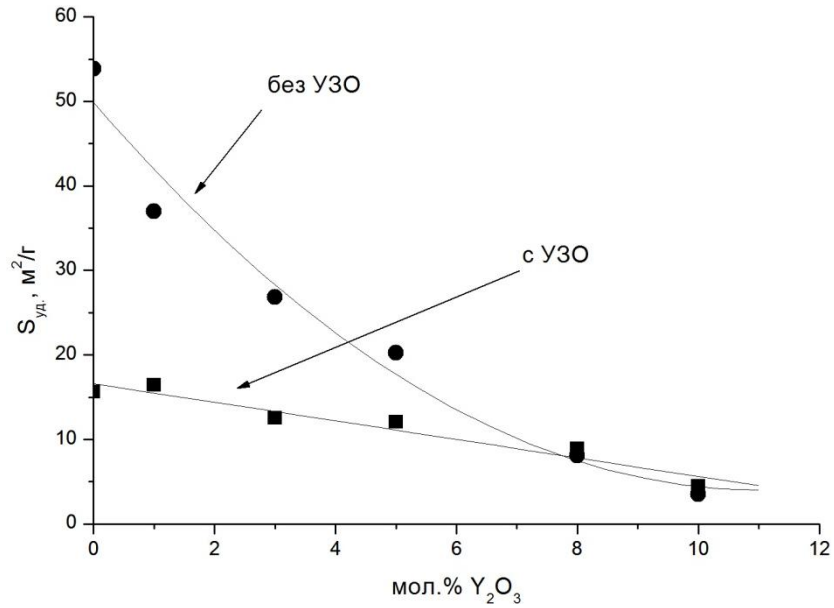


Рисунок 3.14. Зависимость величины удельной поверхности порошка в исходном состоянии от количества содержания стабилизирующей добавки Y_2O_3

Величины удельных поверхностей порошков с различным содержанием Y_2O_3 , отожженных при одной и той же температуре, остаются постоянными (рисунок 3.15). Однако, чем ниже температура отжига, тем больше разброс в значениях величин удельных поверхностей в зависимости от содержания стабилизирующего компонента.

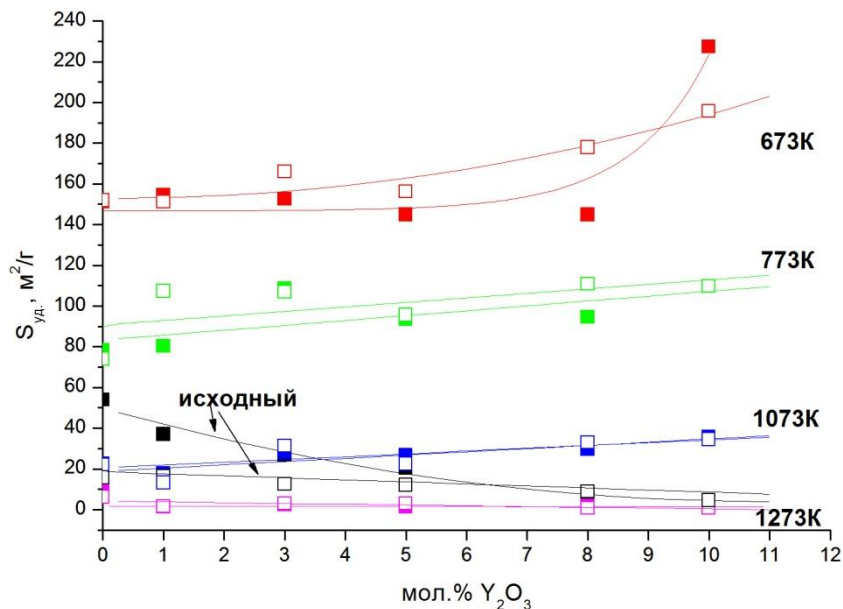


Рисунок 3.15. Зависимость величины удельной поверхности порошка, отожженного при 473–1373 К, от количества содержания стабилизирующей добавки Y_2O_3 : ■ – порошок II партии, □ – порошок III партии

На рисунке 3.16 приведены зависимости размеров частиц порошков $ZrO_2-3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$, синтезированных с применением УЗО и без неё, от температуры отжига, рассчитанные по трем различным методикам: первая – по РЭМ изображениям при различном увеличении методом случайных секущих [154]; вторая – по величине удельной поверхности в предположении сферичности частиц; третья – представляет зависимость размеров областей когерентного рассеяния [155].

Анализ зависимостей показал, что для порошков ZrO_2 характерно уменьшение среднего размера агломератов. Для порошка, синтезированного с применением УЗО, не прошедшего механическую обработку, размер частиц уменьшается с 11.4 до 7.2 мкм и для порошка после механической обработки – с 7.0 до 3.4 мкм, а для порошков, полученных без применения УЗО, – с 4.5 до 2.5 мкм и с 21 до 4.3 мкм, соответственно. Расчет среднего размера кристаллитов в исследуемых порошках, произведенный по уширению рентгеновских рефлексов на их полувысоте, показал, что размер кристаллитов с ростом температуры увеличивается экспоненциально. Размер частиц, вычисленный по удельной поверхности, также растет для всех порошков. Такое соотношение свидетельствует о том, что измеренные методом РЭМ агломераты, во всех порошках являются поликристаллическими. С ростом температуры отжига происходит разделение агломератов на отдельные частицы. Экстраполяция зависимостей 1 и 2 (рисунок 3.16а) на область высоких температур позволила определить точку их пересечения, температура в которой составила для порошков, синтезированных с применением УЗО, ~1450 К. Средний размер частиц порошка $ZrO_2-Y_2O_3$ при данной температуре равен для исходного порошка 6.5 мкм (размер частиц 11.4 мкм при $T=273 \text{ К}$), для механически обработанного 3.5 мкм (7 мкм при $T=273 \text{ К}$). Для порошка, полученного без применения УЗО, температура в точке пересечения зависимостей 1 и 2 (рисунок 3.16б) составила ~1400 К. Средний размер частиц при данной температуре исходного порошка равен 4.5 мкм (21 мкм при $T=273 \text{ К}$), для механически обработанного 2 мкм (2.8 мкм при $T=273 \text{ К}$). Таким образом, ультразвуковая

обработка способствует образованию частиц меньшего размера, связанных в более прочные агломераты [155–157]. Это факт согласуется с данными, полученными на ПЭМ (рисунок 3.17). Стоит отметить, что размеры кристаллитов, определенные по ПЭМ соответствуют размерам ОКР, рассчитанным рентгенографически.

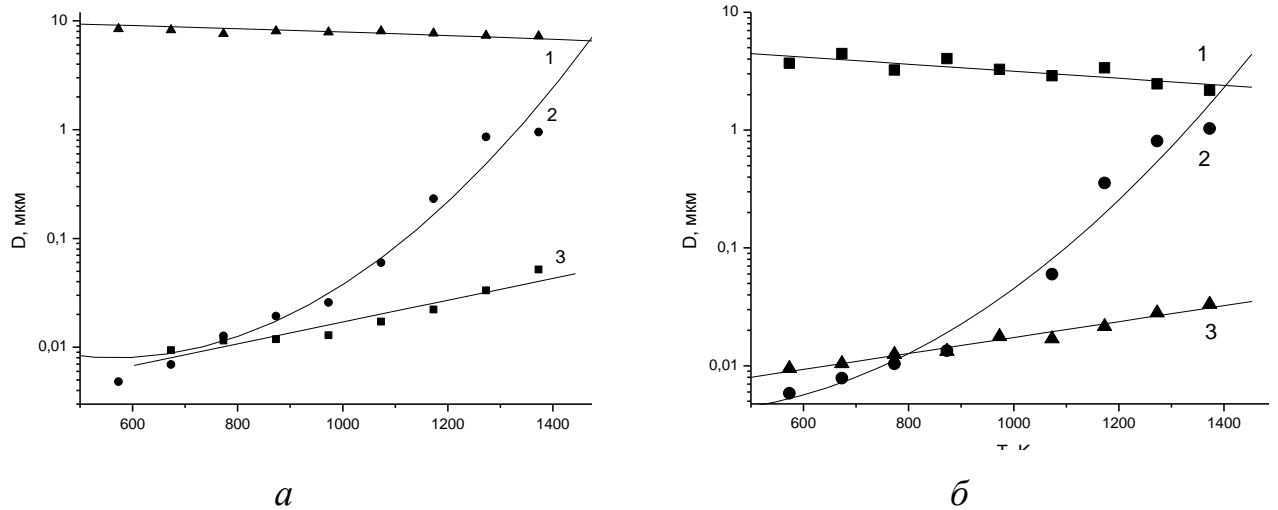


Рисунок 3.16. Зависимости размеров частиц и ОКР порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных: *а* - с применения ZrO_2 , *б* - без применением ZrO_2 от температуры отжига

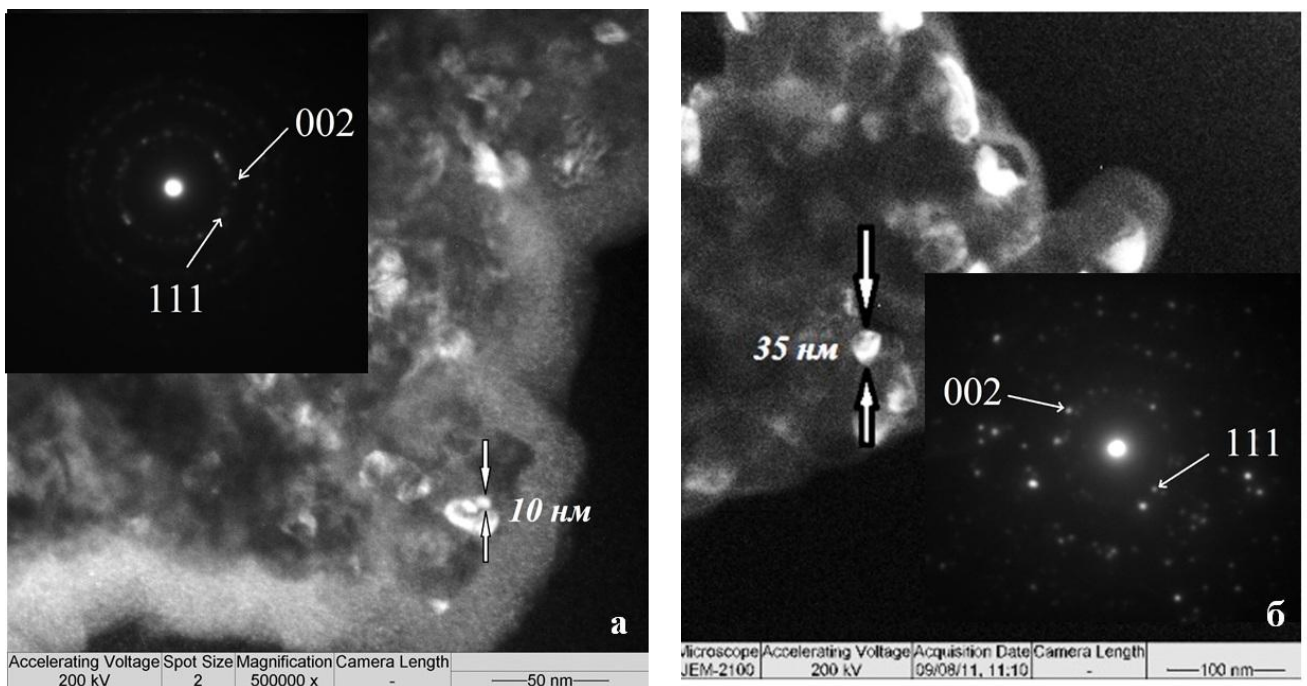


Рисунок 3.17. Темнопольные ПЭМ изображения в рефлексах (002) и микродифракционные картины порошков $ZrO_2-Y_2O_3$: *а* – после отжига при 773 К, *б* – после отжига при 1273 К

3.3 Структурно-фазовое состояние порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом обратного осаждения, и их изменения после отжигов

Согласно данным рентгеновского анализа, фазовый состав порошков ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 (партия I), во всем температурном интервале отжигов, представлен высокотемпературной тетрагональной модификацией диоксида циркония. Обнаружено, что ширина рентгеновских линий, особенно при низких температурах отжига, велика. Подобное размытие пиков, скорее всего, связано с наличием в исследуемом порошке двух фракций: крупнокристаллической и высокодисперсной, что подтверждается приведенными в подразделе 3.2 РЭМ изображениями.

На рисунках 3.18, 3.19 представлены зависимости степени тетрагональности от температуры отжига и от размера кристаллитов порошков. В целом, изменения степени тетрагональности ZrO_2 от размера кристаллитов $ZrO_2-Y_2O_3$ согласуются с литературными данными [158], в соответствии с которыми при уменьшении размеров кристаллитов менее 10-12 нм тетрагональная фаза должна переходить в кубическую модификацию. Для порошков, полученных и исследованных в рамках данной работы, установлено, что при уменьшении размеров кристаллитов менее 12 нм наблюдается рост степени тетрагональности в отличие от [158]. Из рисунка 3.18 видно также, что до температуры 973 К происходит уменьшение тетрагональности ZrO_2 , однако размер кристаллитов при этом растет, рисунок 3.19. Это может быть обусловлено тем, что после синтеза порошков иттрий находится в сегрегированном состоянии вследствие разной скорости осаждения из раствора [73]. Низкотемпературные отжиги приводят к его перераспределению в кристаллиты, что, в свою очередь, приводит к увеличению кислородных вакансий в решетке и, как следствие, уменьшению степени тетрагональности. Дальнейшее повышение температуры способствует росту зерна, наблюдаемому по ПЭМ (рисунок 3.17) и рентгенографически, совершенствованию тетрагональной структуры и, соответственно, росту ее тетрагональности [159–161].

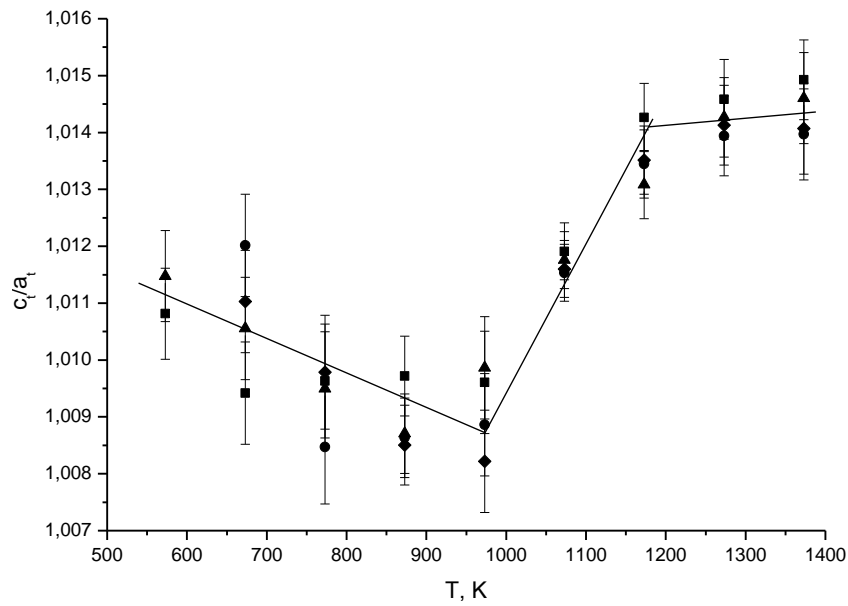


Рисунок 3.18. Зависимость степени тетрагональности ZrO_2 от температуры отжига порошков $ZrO_2-Y_2O_3$

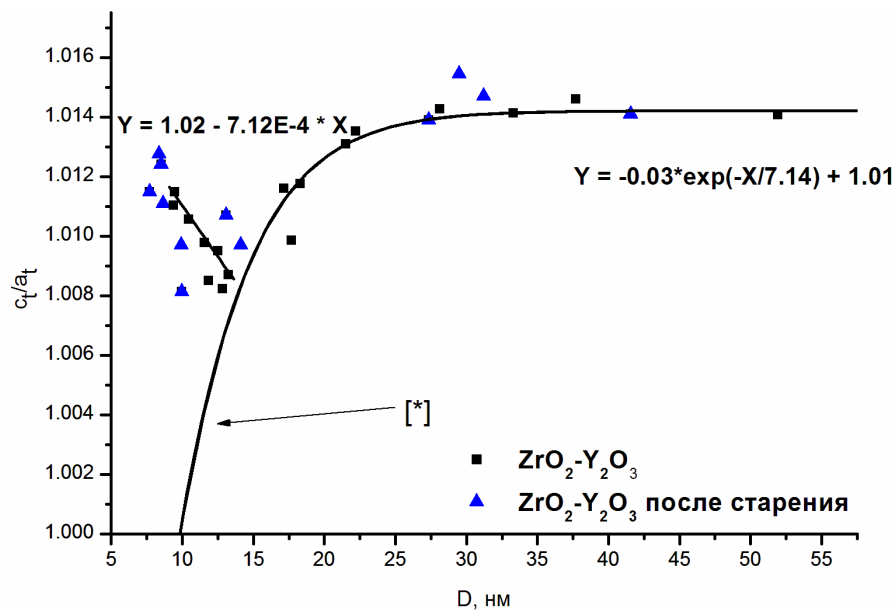


Рисунок 3.19. Зависимость степени тетрагональности ZrO_2 от размеров кристаллитов порошков ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 : [*] – данные, полученные в работе [158]

Фазовый состав порошков ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 после естественного старения, отожженных до температуры 1023 К, представлен тетрагональной модификацией ZrO_2 . При температурах отжига 1023 К и выше наблюдается появление высокотемпературной кубической фазы (от 5 % до 20%) [193]. Такое

изменение фазового состава может быть обусловлено дополнительной стабилизацией $ZrO_2-Y_2O_3$ за счет размерного фактора [162] и изменением морфологии частиц в процессе долгого хранения.

Согласно результатам исследований, представленным в таблице 3.4, очевидно, что размеры кристаллитов порошков после старения уменьшаются по сравнению с размерами кристаллитов исходных порошков. Частицы гидроксида циркония, синтезированного с применением УЗО, под действием временного фактора распадаются на более мелкие частицы, что способствует образованию большего количества центров кристаллизации и росту кристаллитов меньшего размера при отжигах.

Экспериментальные точки, полученные в ходе рентгенофазового анализа для порошков, подвергшихся естественному старению, представленные на зависимости степени тетрагональности ZrO_2 от размеров кристаллитов, хорошо согласуются с описанной ранее зависимостью (рисунок 3.19). Это свидетельствует о том, что в процессе старения не происходит деградации высокотемпературной тетрагональной модификации синтезированного порошка разработанным методом.

Таблица 3.4. Размеры ОКР и фазовый состав порошков ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3

Температура отжига, К	ОКР, нм			
	№2 (исходный)	№3(исходный)	№2 (после старения)	№3 (после старения)
573	<i>T-ZrO₂</i> 9	-	-	-
673	<i>T-ZrO₂</i> 10	<i>T-ZrO₂</i> 9	<i>T-ZrO₂</i> 8	<i>T-ZrO₂</i> 8
773	<i>T-ZrO₂</i> 13	<i>T-ZrO₂</i> 12	<i>T-ZrO₂</i> 9	<i>T-ZrO₂</i> 9
873	<i>T-ZrO₂</i> 13	<i>T-ZrO₂</i> 12	<i>T-ZrO₂</i> 10	<i>T-ZrO₂</i> 10
973	<i>T-ZrO₂</i> 18	<i>T-ZrO₂</i> 13	-	-
1073	<i>T-ZrO₂</i> 18	<i>T-ZrO₂</i> 17	<i>T-ZrO₂</i> 13	<i>T-ZrO₂</i> 14 <i>K-ZrO₂</i> 7
1173	<i>T-ZrO₂</i> 22	<i>T-ZrO₂</i> 22	-	-
1273	<i>T-ZrO₂</i> 28	<i>T-ZrO₂</i> 33	<i>T-ZrO₂</i> 27 <i>K-ZrO₂</i> 16	<i>T-ZrO₂</i> 29 <i>K-ZrO₂</i> 19
1373	<i>T-ZrO₂</i> 38	<i>T-ZrO₂</i> 52	<i>T-ZrO₂</i> 42 <i>K-ZrO₂</i> 25	<i>T-ZrO₂</i> 31 <i>K-ZrO₂</i> 25

3.4 Оценка энергии активации фазовых переходов и процесса роста зерна ZrO_2 при отжигах в широком температурном интервале

Величина энергии активации имеет важное физическое значение, поскольку позволяет строить модели элементарных актов процессов. Поэтому корректное определение энергии активации различных процессов из экспериментальных данных является серьёзной физической задачей [163].

Энергией активации называют избыток энергии по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, необходимой для того, чтобы произошла химическая реакция. Величина ее определяется свойствами реагирующих частиц, их энергетическим состоянием [164].

По полученной зависимости изменения размеров ОКР при увеличении температуры можно оценить энергию активации роста зерна ZrO_2 [165], рисунок 3.20 (в качестве исходного взято значение ОКР при 573 К). Полученная по линейной аппроксимации энергия активации процесса роста кристаллита ZrO_2 порошков, полученных методом обратного осаждения без применения УЗО, равна 45 кДж/моль (рисунок 3.20а), с применением УЗО – 55 кДж/моль (рисунок 3.20б). Эти энергии на порядок меньше энергии активации для системы ZrO_2 –CaO, для которой энергия активации самодиффузии Zr и Ca равна 390 и 420 кДж/моль соответственно [165, 166]. Это свидетельствует о том, что процесс роста зерна в исследуемой системе определяется поверхностной диффузией.

Из рисунков 3.20а и 3.20б можно заметить, что начальный и конечный участок зависимостей имеют разные наклоны. Это определяет тот факт, что, по-видимому, энергия активации или предэкспоненциальный множитель зависит от температуры. Оценка энергии активации на начальной и конечной стадиях отжига показала, что при низких температурах она равна 40 и 13 кДж/моль, а при высоких – 70 и 68 кДж/моль, соответственно для порошков, синтезированных без применения УЗО и с её использованием. Возможно, это связано с тем, что при низких и высоких температурах реализуются разные механизмы диффузии: при низких температурах – поверхностная диффузия, а при увеличении температуры рост зерна начинает определяться объемной диффузией.

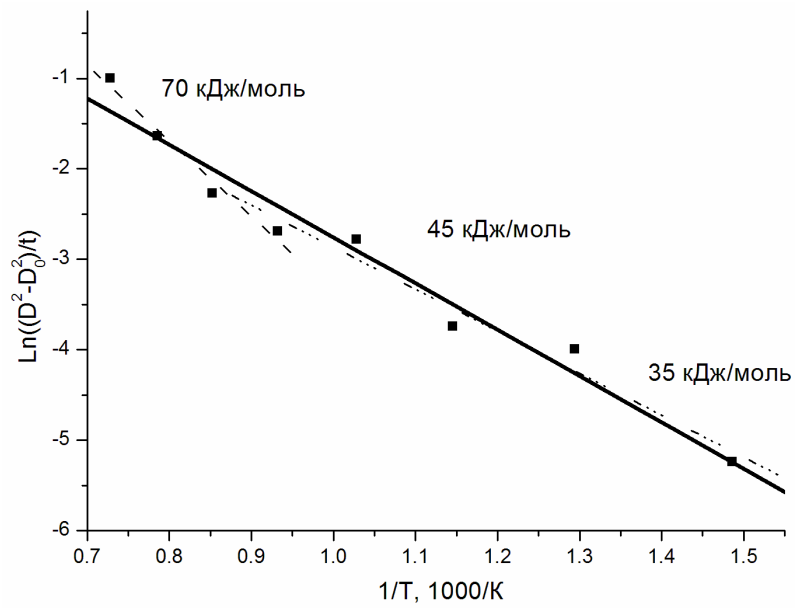
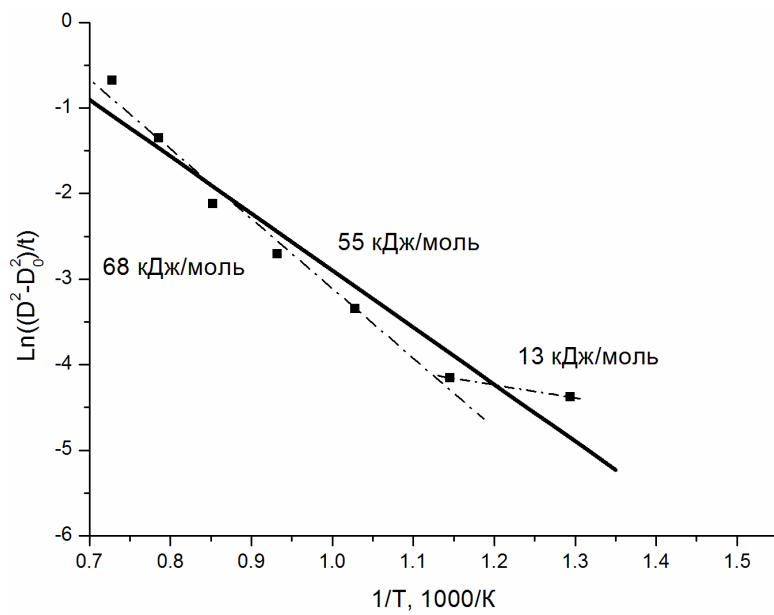
*a**б*

Рисунок 3.20. Зависимости изменения размеров ОКР от температуры отжига: *a* – порошок $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, *б* - порошок $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, синтезированный с УЗО

3.5 Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрические исследования порошков $ZrO_2-Y_2O_3$

Термогравиметрические исследования (ТГ) порошков на основе диоксида циркония, представленные в литературе, свидетельствуют о том, что большое влияние на тепловые эффекты имеют не только методы и условия синтеза порошков [167–169], но также исходные материалы, из которых они получены. В [170] приведены термогравиметрические данные, полученные при исследовании порошков на основе диоксида циркония. На термограммах ZrO_2 наблюдались эндотермические эффекты в районе 373 К и экзотермические в области 523–573 К и 673–973 К. Авторы [171] связывают эндотермические пики с продолжающимся процессом удаления слабосвязанной, с каркасом, дисперсной воды. Экзотермический пик в области 673–973 К авторы обуславливают процессами кристаллизации, а эффекты в области 523–573 К соответствуют образованию кристаллогидратов сложного состава.

Подобно проведенным ранее исследованиям в [172], калориметрические данные были получены с образцов порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ отожженных при температуре 473 К.

Термогравиметрические исследования порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных из азотнокислых солей циркония и иттрия методом обратного осаждения, полученных с использованием $УЗО$, так и без неё, показали, что процесс нагрева таких порошков (заранее отожженных при температуре 473 К в течение 1 ч на воздухе) в интервале температур 293–1673 К сопровождается потерей массы ~ до 30% (рисунок 3.21а, б). Однако потеря массы в интервале исследуемых температур происходит неравномерно. Наиболее интенсивная потеря массы происходит в интервале температур 293–738 К. В приведенном интервале кривая изменения массы имеет три «ступени»: первая – в интервале температур 293–473 К, вторая – 473–653 К, третья – 653–738 К. При дальнейшем увеличении температуры 738–1673 К потеря массы проб практически не происходит. Данное ступенчатое изменение массы образцов, возможно, связано с

удалением имеющихся органических примесей, образовавшихся вследствие реакции растворов осаждаемых солей с раствором осадителем, и удалением адсорбированной воды с поверхности частиц.

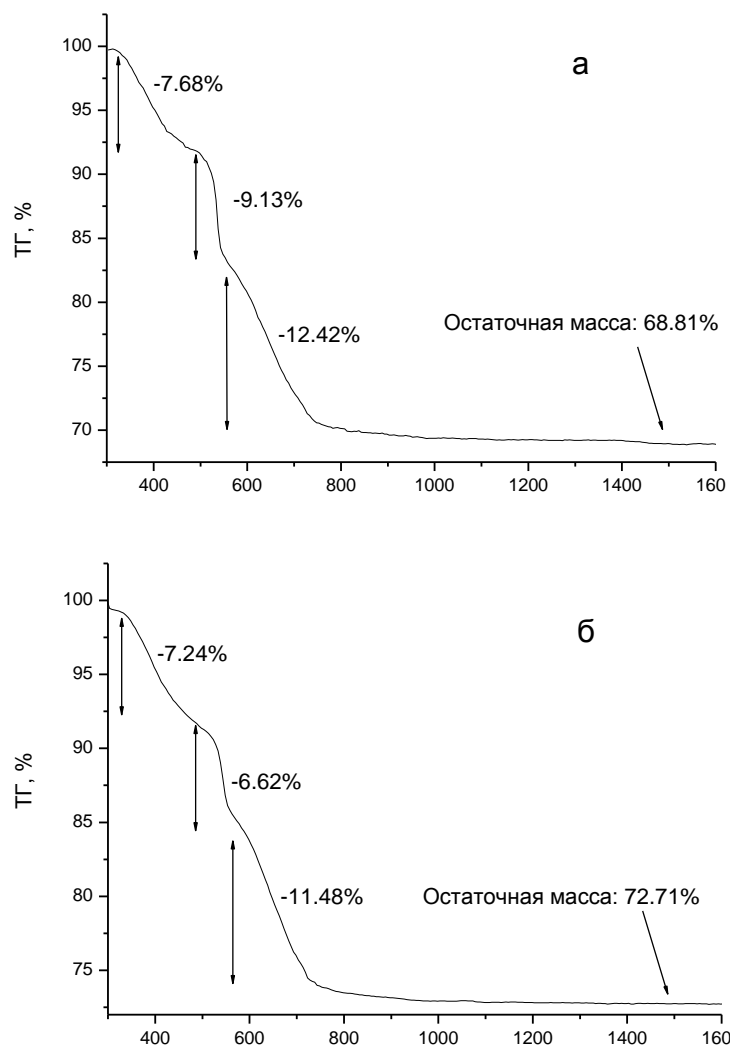


Рисунок 3.21. ТГ кривые порошков $ZrO_2-Y_2O_3$: а – без УЗО, б – с УЗО

Проведенная дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ показала, что ступенчатый характер потери массы проб, непосредственно связан со структурно-фазовыми превращениями (рисунок 3.22а, б). Для порошков, синтезируемых с применением УЗО и без неё, на экспериментальных кривых, полученных посредством дифференциальной сканирующей калориметрии, наблюдается один эндотермический и два экзотермических эффекта. Первый пик, которому соответствует интервал интенсивной потери массы на термогравиметрической кривой, наблюдается в температурном интервале 293–473 К. Данный эндотермический эффект связан с потерей адсорбированной (в виде молекул H_2O) и структурно-связанной (в виде групп OH^-) воды [167, 171–173], а также, возможно, с выделением кислорода [167]. Второй и третий более узкие и интенсивные пики, наблюдаемые в температурных интервалах 473–653 К и 653–738 К, связаны с процессами структурного превращения, сопровождаемыми экзотермическими эффектами и процессом дегидратации, проходящим с поглощением тепла. Кроме того, при данных температурах происходит активное выделение оксидов азота за счет разложения остаточных нитратов исходных солей. Данный факт подтверждается исследованиями порошков, полученными в [172, 174], а также данными, полученными из масс-спектрометрии газов, выделявшихся при нагреве порошков. Положение данных пиков на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии соответствует температурным интервалам, в которых, согласно результатам термогравиметрического анализа, наблюдается интенсивная потеря массы (рисунок 3.23).

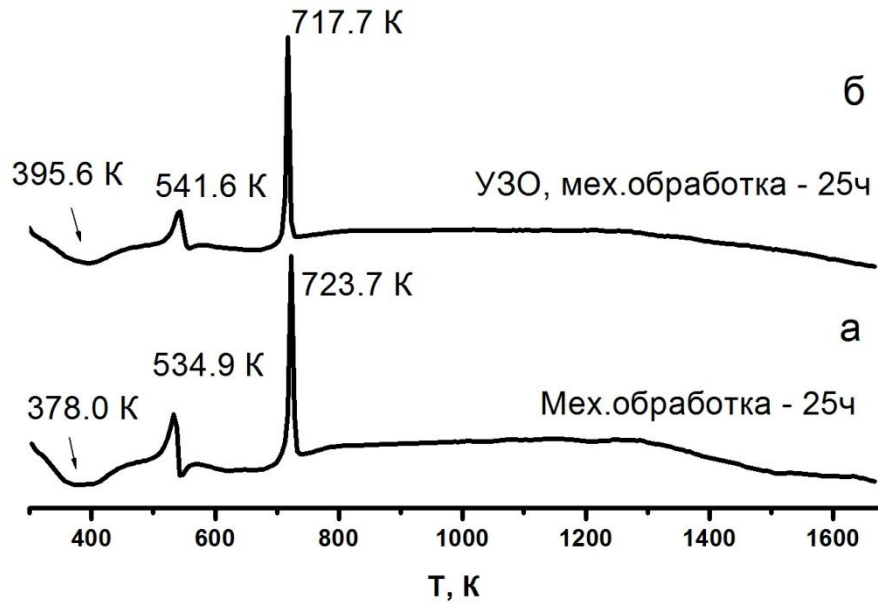


Рисунок 3.22. ДСК кривые порошков $ZrO_2-Y_2O_3$: *а* – без УЗО, *б* – с применением УЗО

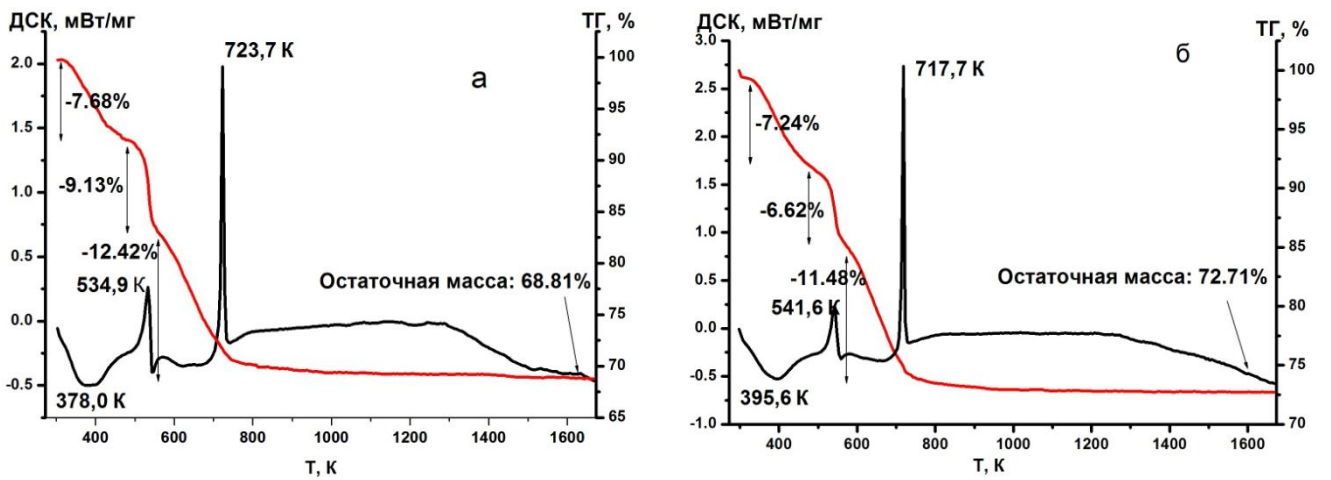


Рисунок 3.23. ТГ и ДСК кривые порошков $ZrO_2-Y_2O_3$: *а* – без УЗО, *б* – с применением УЗО

Оценка энергии активации роста кристаллитов ZrO_2 методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Равновесным называется процесс, который протекает под действием бесконечно малой разности обобщенных сил на контрольной поверхности. Применительно к методу ДСК обобщенной силой является температура, поскольку все изменения в изучаемой системе (образце) происходят в результате его нагревания или охлаждения. Пусть при начальных условиях система находится в состоянии равновесия. Любое изменение условий (например, температуры) приведет к тому, что она выйдет из этого состояния. С течением времени образец снова достигнет состояния равновесия уже с новыми внешними условиями (при новой температуре). Время, необходимое для возвращения в равновесное состояние, называется временем релаксации. Чтобы процесс в образце протекал равновесно необходимо, чтобы его время релаксации было меньше, чем скорость изменения температуры в измерительной системе [175, 164].

В работе [163] прописана методика определения энергии активации релаксационных переходов в полимерах, основанная на данных, полученных с помощью ДСК. В качестве релаксационных переходов в данной работе принято считать начало движения отдельных небольших и крупных участков молекул с ростом температуры. Данная методика заключается в том, что получаемая методом ДСК информация о температурной зависимости теплоемкости объекта $[C_p(T)]$ позволяет регистрировать такие переходы и определять их характеристики (рисунок 3.24). Природа различных процессов перехода ярко проявляется в том, что их положение по температуре зависит от скорости изменения температуры $V_T = dT/dt$ – скорости сканирования. При увеличении V_T возрастают температуры переходов T_1 и T_2 [163, 164, 176]. Именно из зависимостей $T_1(V_T)$ и $T_2(V_T)$ извлекают значения энергии активации переходов [18]. Распространенным является построение зависимостей в форме $\ln V_T(1/T)$. Из наклона данной зависимости определяется величина $Q = -k(\Delta \ln V_T(1/T))$, которой приписывают название «энергии активации» ($k = 8.31$ кДж/моль – постоянная Больцмана).

Применение данной методики для системы $ZrO_2-Y_2O_3$ можно считать адекватным, если предположить, что подобные переходы имеются в системе $ZrO_2-Y_2O_3$, исследуемой в данной работе, и их можно связать с процессами роста кристаллитов.

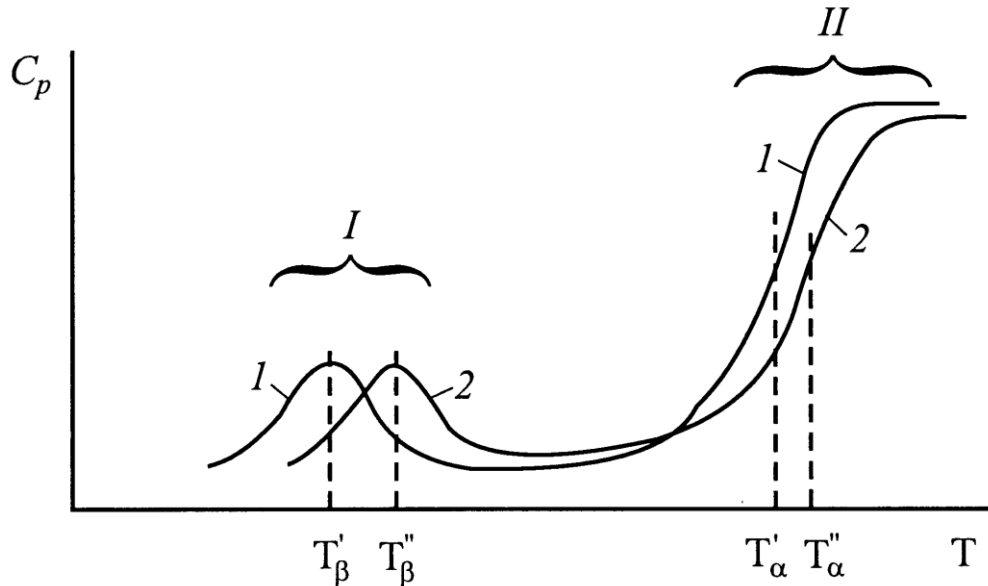


Рисунок 3.24. Схема температурной зависимости теплоемкости полимеров. 1 – скорость сканирования V_T^I , 2 – скорость сканирования $V_T^{II} > V_T^I$ [156]

В соответствии с прописанной выше методикой, проведена оценка энергии активации фазовых переходов для порошков, полученных методом обратного осаждения с применением ультразвуковой и механической обработок и без них. Для построения зависимостей $Q = -k(\Delta \ln V_T(1/T))$ для каждого порошка, исследуемого методом ДСК, получено четыре экспериментальных точки, соответствующие четырем скоростям нагрева исследуемых порошков – 5, 10, 15, 20 К/мин (рисунок 3.25).

Оценка энергии активации в интервале температур первого экзотермического эффекта (рисунок 3.26а) показала, что она соответствует энергии активации роста зерна при малых температурах отжига, оцененной по зависимости изменения размеров областей когерентного рассеяния в координатах « D^2-1/T », приведенной ранее в параграфе 3.3. Оценка энергии активации в интервале температур второго экзотермического эффекта (рисунок 3.26б)

соответствует величине энергии активации роста зерна при высоких температурах отжига. Полученные результаты позволяют подтвердить предположение о том, что при низких и высоких температурах (а в частности, от 293 до ~650 К и от ~650 до 1673 К) реализуются разные механизмы диффузии – при низких температурах поверхностная диффузия, а при увеличении температуры рост зерна начинает определяться объемной диффузией. Это является следствием принципиально разного структурного состояния порошка $ZrO_2-Y_2O_3$. При низких температурах $ZrO_2-Y_2O_3$ является рентгеноаморфным, при высоких температурах – кристаллическим.

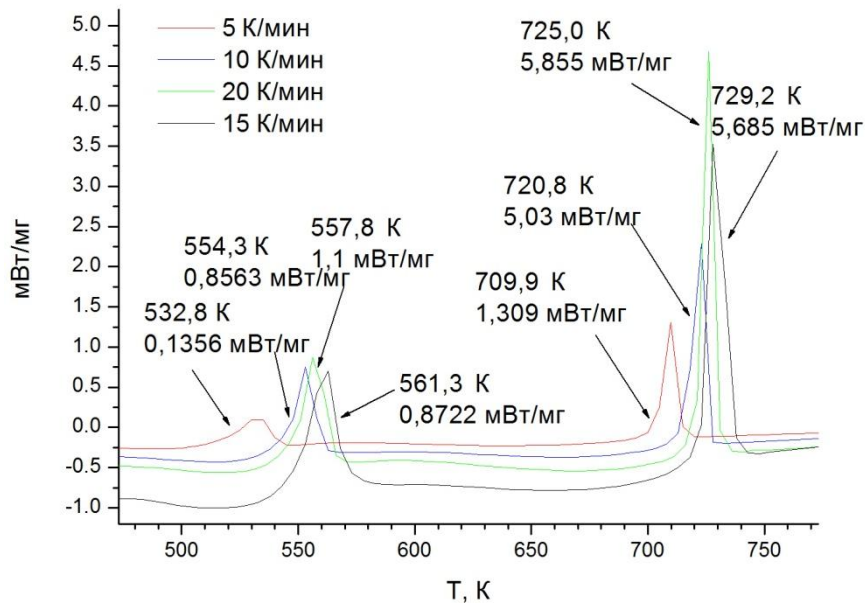
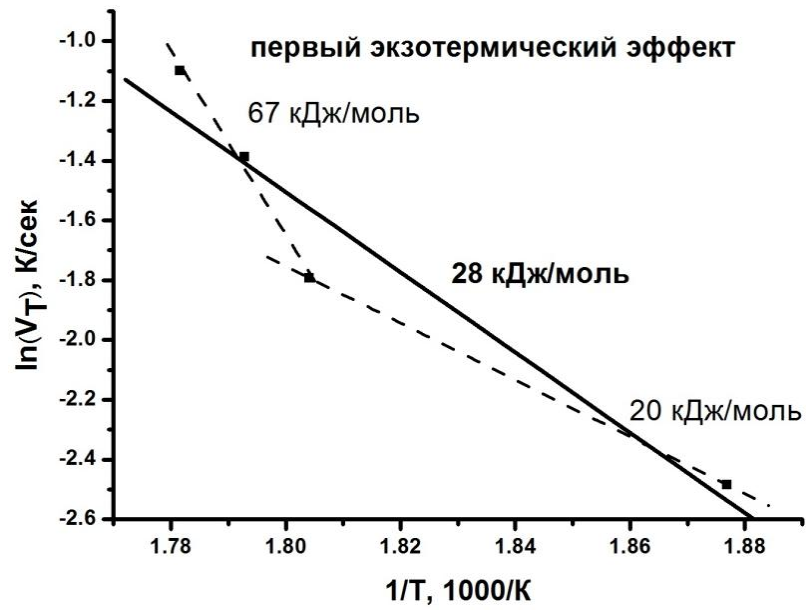
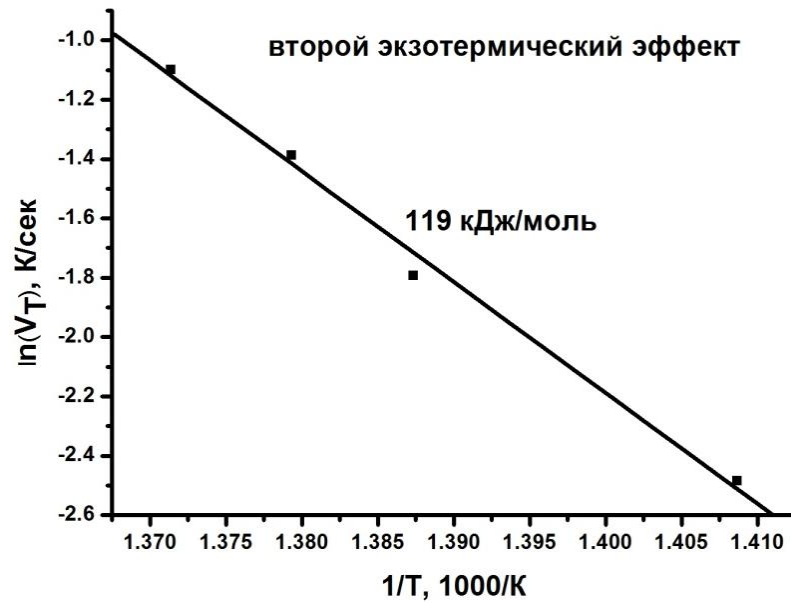


Рисунок 3.25. ДСК кривые порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного с УЗО, полученные при различных скоростях нагрева



а



б

Рисунок 3.26. Зависимости изменения скоростей тепловых эффектов в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ от температуры нагрева: а – первый экзотермический эффект (интервал температур 473–653 К); б – второй экзотермический эффект (интервал температур 653–753 К)

Таким образом, влияние термических обработок на структуру и морфологию порошка состава $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного методом обратного химического осаждения, показало, что порошки, полученные с использованием УЗО, являются нанокристаллическими с характерным размером кристаллитов 10-12 нм, отжиг их приводит к их росту до 50 нм. При этом частицы порошка представляют собой поликристаллические агрегаты, содержащие до 10^6 кристаллитов. Оценена энергия активации роста зерна, равная 45–50 кДж/моль, значение которой свидетельствует о преобладающем механизме поверхностной диффузии при увеличении размеров кристаллитов. Данный факт подтверждается результатами оценки энергии активации фазовых переходов в кристаллической структуре порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, полученными посредством дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что структура синтезированных порошков – тетрагональная, причем степень тетрагональности ZrO_2 зависит от размера кристаллитов. При размерах кристаллитов менее 10-12 нм при низких температурах отжига, наблюдалось увеличение степени тетрагональности, обусловленное, по-видимому, неоднородным распределением иттрия при синтезе методом обратного осаждения, выравнивающееся при последующих отжигах порошков [177, 178].

Термогравиметрические исследования порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных из азотнокислых солей циркония и иттрия методом обратного осаждения, полученного с использованием УЗО и без неё, показали, что процесс их нагрева в интервале температур 293–1673 К сопровождается неравномерной потерей массы до 30%. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, неравномерный характер потери массы проб порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных с применением УЗО и без неё, связан со структурно-фазовыми превращениями, подтвержденными рентгенографически.

4 СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ КЕРАМИК

В данном разделе представлены результаты исследований структуры, фазового состава и свойств керамик на основе порошков $ZrO_2-3 \text{ мол.}\%Y_2O_3$, синтезированных методом обратного осаждения с применением ультразвуковой обработки и без неё, после спекания при температурах 1573–1923 К и продолжительностью изотермической выдержки 1 ч. Представлены зависимости прочностных характеристик от объема порового пространства полученных керамик $ZrO_2-3 \text{ мол.}\%Y_2O_3$. Приведено сравнение основных механических свойств, фазового состава и структуры этих керамик с керамикой, полученной из порошков $ZrO_2-3 \text{ мол.}\%Y_2O_3$ после старения.

4.1 Структура и фазовый состав керамики $ZrO_2-Y_2O_3$

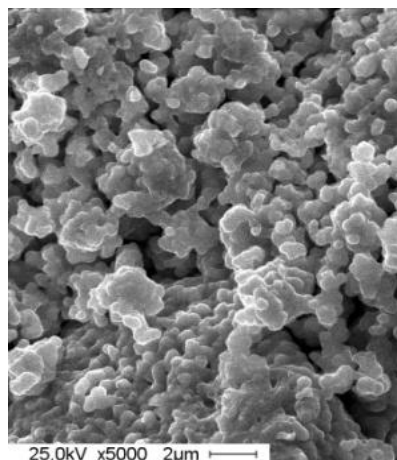
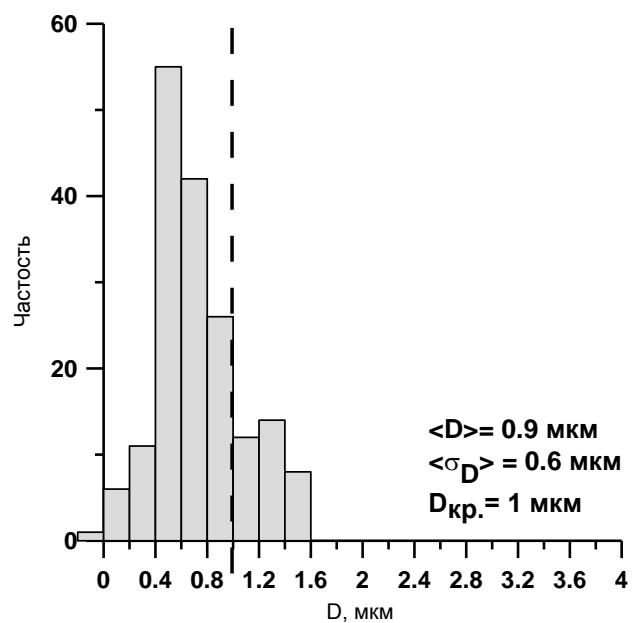
Плотность керамического материала, синтезируемого из порошков I партии, составила: для образца №2 – 4.2–4.80 г/см³; для образца №3 – 4.3–5.0 г/см³, что соответствует 70–82% от теоретической плотности тетрагонального ZrO_2 (равного 6.1 г/см³ [179]). Соответственно пористость уменьшается с 30 до 18% с увеличением температуры спекания 1673–1873 К. Плотность керамических образцов, синтезированных из этих же порошков после длительного хранения, составляет 4.6–5.7 г/см³ – для порошка №2 и 4.9–5.5 г/см³ для порошка №3. Соответственно для температур спекания от 1573–1923 К пористость уменьшается от 20 до 10% [195].

На рисунках 4.1 и 4.2 приведены гистограммы распределения зёрен по размерам для керамик $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных из порошков, полученных методом обратного осаждения с применением УЗО и без неё. В распределении зёрен по размерам керамик, синтезированных из порошков I партии, присутствует один максимум. В свою очередь, распределения зёрен по размеру керамики на основе состаренных порошков имеют бимодальный характер (рис 4.3, рис.4.4).

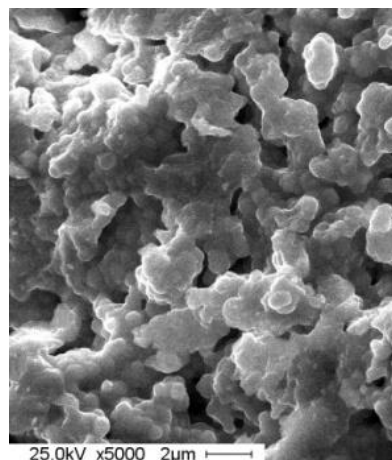
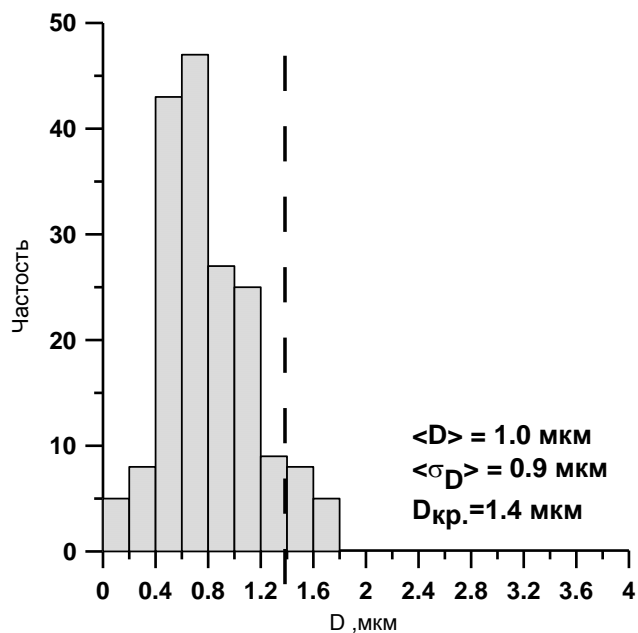
В таблице 4.1 приведены данные среднего размера зёрен керамик, на основе состаренного и исходного порошков, спеченных при различных температурах.

Таблица 4.1. – Средний размер зёрен синтезированной керамики

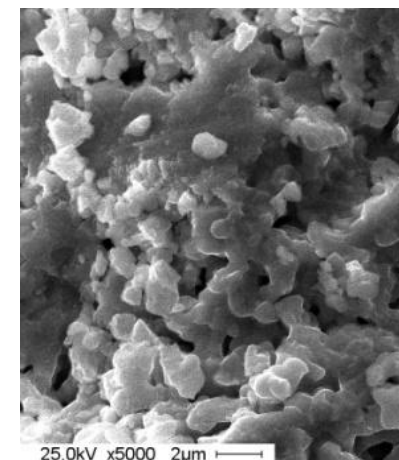
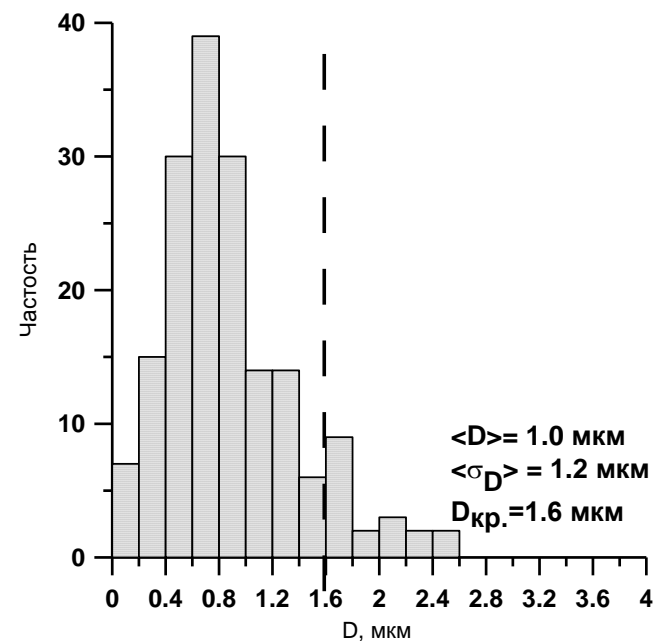
Температура спекания, К	Средний размер зерна, мкм / Среднеквадратичное отклонение, мкм			
	до старения		после старения	
	Образец №2	Образец №3	Образец №2	Образец №3
1573			0.3 / $\langle\sigma_D\rangle=0.1$	0.2 / $\langle\sigma_D\rangle=0.1$
1673	0.9 / $\langle\sigma_D\rangle=0.6$	0.6 / $\langle\sigma_D\rangle=0.4$	0.3 / $\langle\sigma_D\rangle=0.2$	0.2 / $\langle\sigma_D\rangle=0.2$
1773	1.0 / $\langle\sigma_D\rangle=0.9$	0.7 / $\langle\sigma_D\rangle=0.3$	0.4 / $\langle\sigma_D\rangle=0.3$	0.3 / $\langle\sigma_D\rangle=0.3$
1873	1.0 / $\langle\sigma_D\rangle=1.2$	0.8 / $\langle\sigma_D\rangle=0.4$	0.6 / $\langle\sigma_D\rangle=0.4$	1.2 / $\langle\sigma_D\rangle=0.9$
1923			1.1 / $\langle\sigma_D\rangle=0.7$	1.2 / $\langle\sigma_D\rangle=0.9$



a

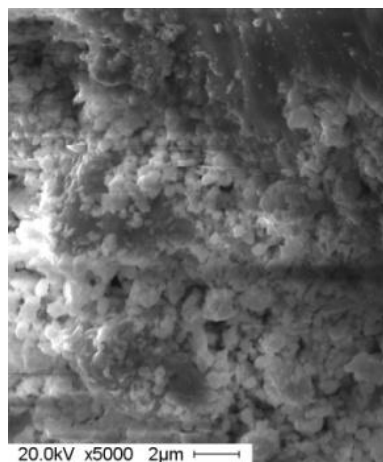
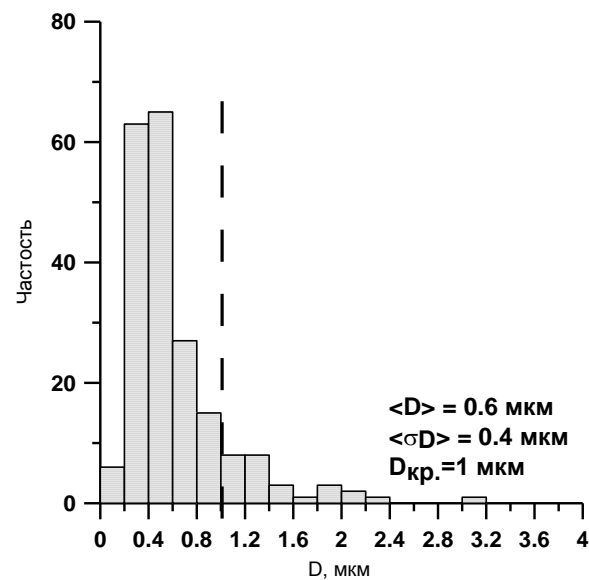


б

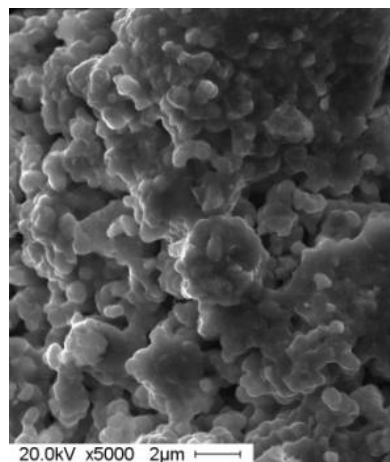
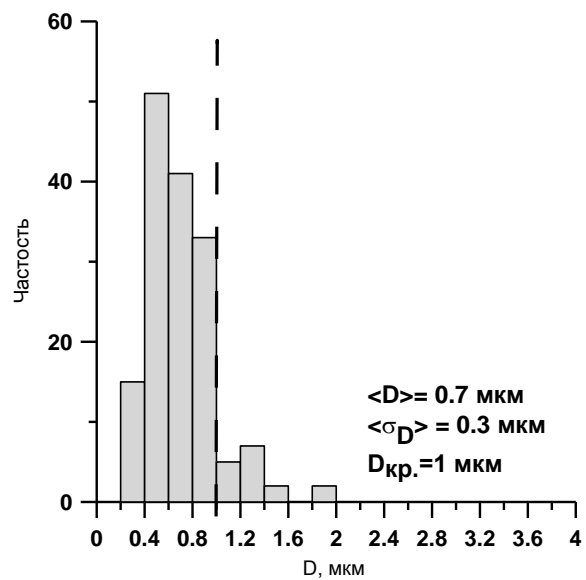


в

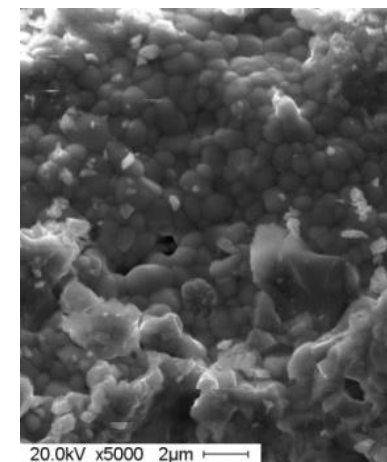
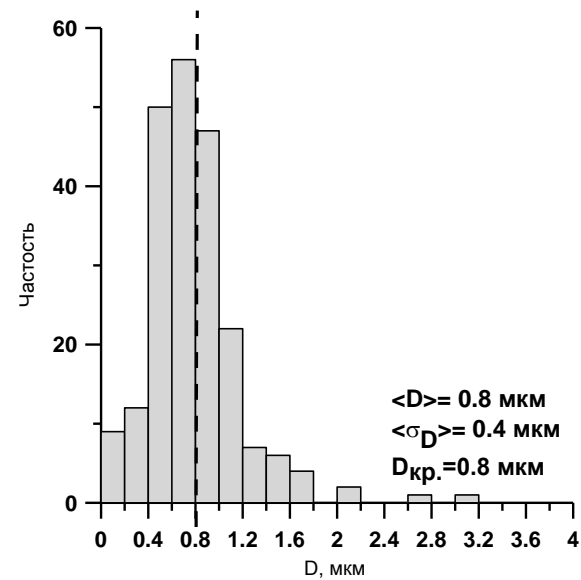
Рисунок 4.1. РЭМ изображения и распределения зёрен по размерам керамики, на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$: *a* – температура спекания 1673 К, *б* – 1773 К, *в* – 1873 К



а

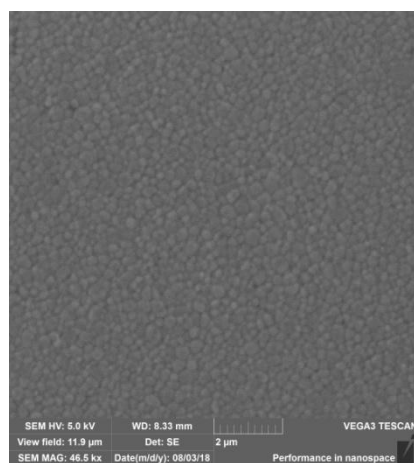
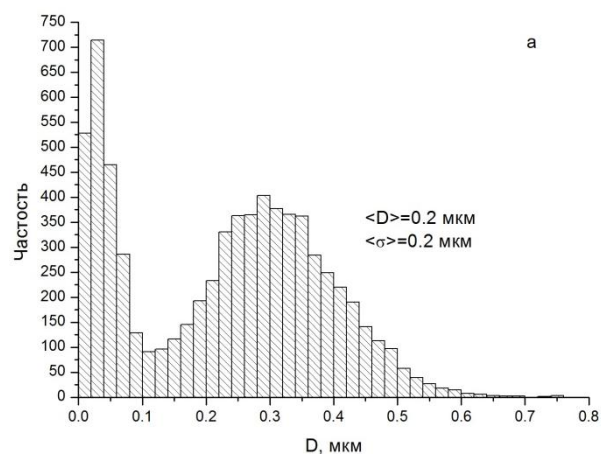


б

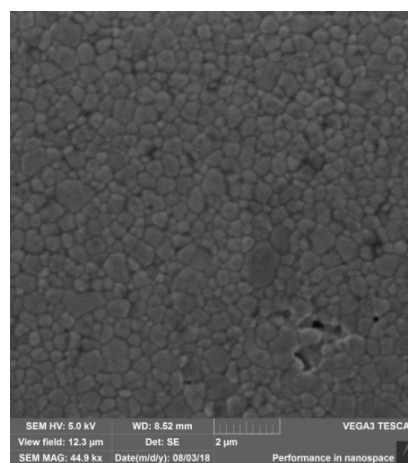
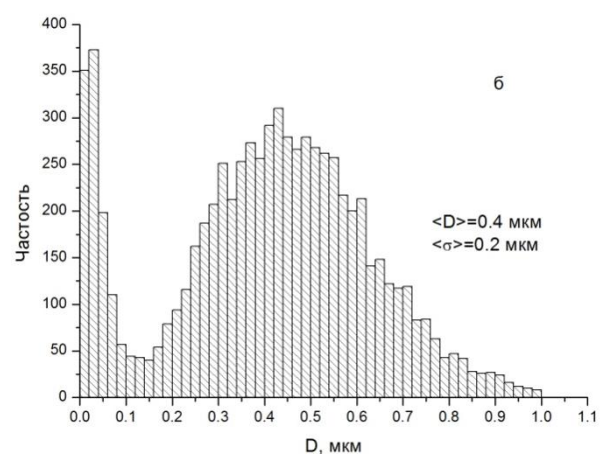


в

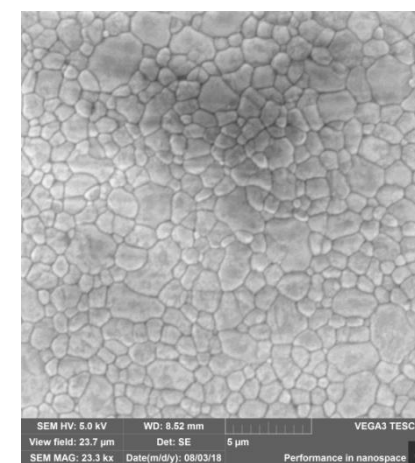
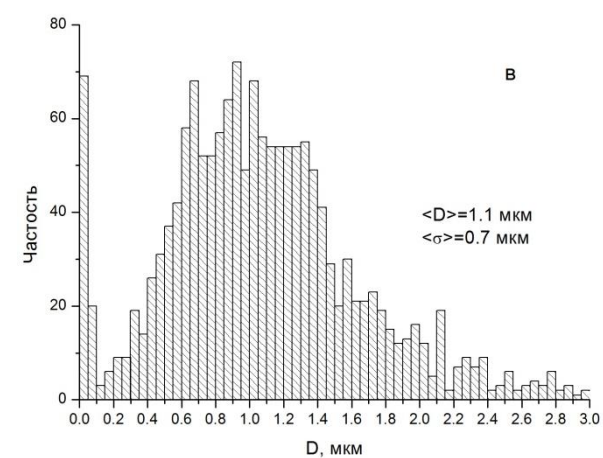
Рисунок 4.2. РЭМ изображения и распределения зёрен по размерам керамики на основе порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученных с УЗО: а – температура спекания 1673 К, б – 1773 К, в – 1873 К



а



б



в

Рисунок 4.3. РЭМ изображения и распределения зёрен по размерам керамики на основе порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, после старения: а – температура спекания 1673 К, б – 1773 К, в – 1923 К

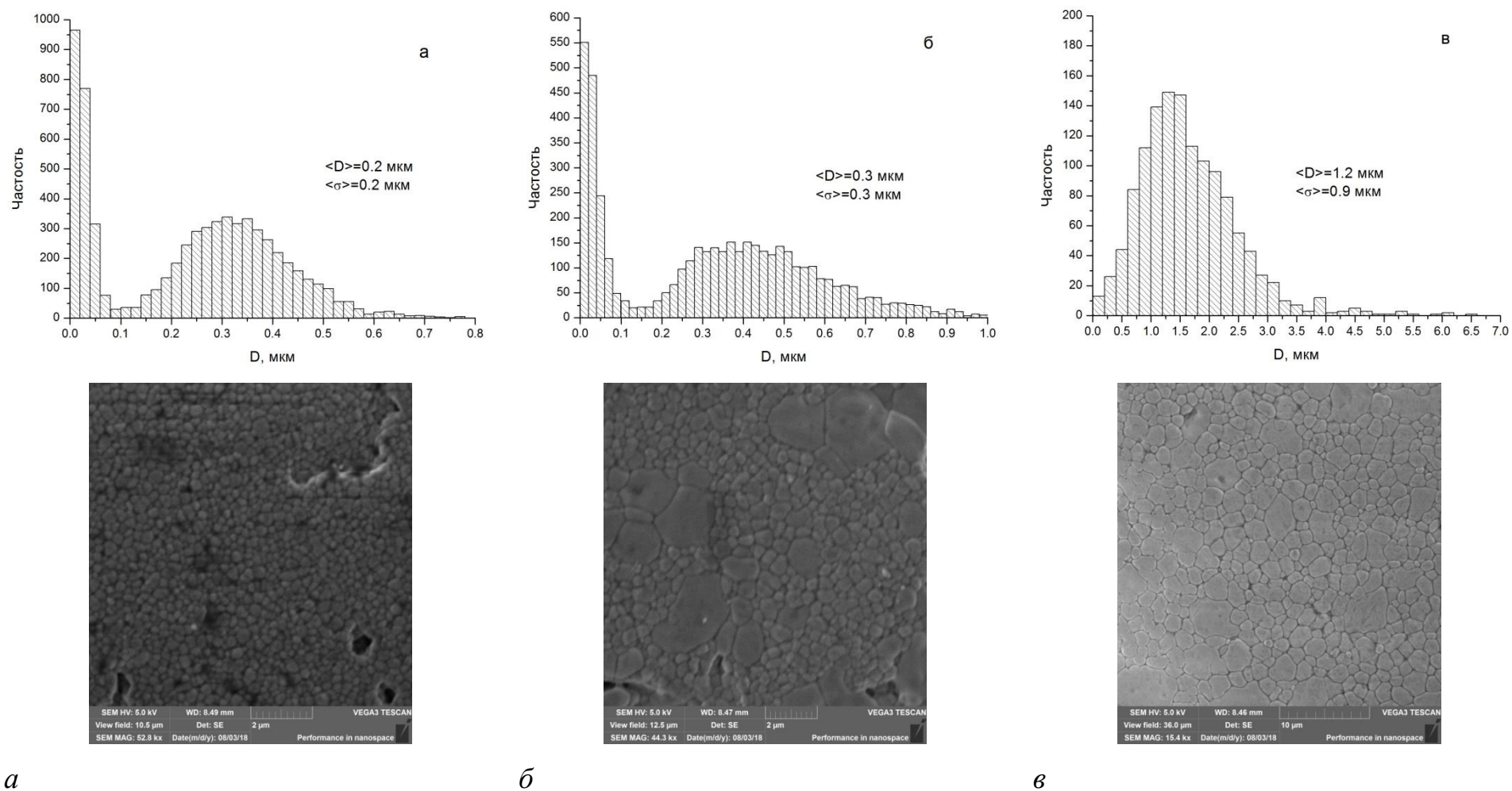


Рисунок 4.4. РЭМ изображения и распределения зёрен по размерам керамики на основе порошков $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученных с УЗО, после старения: *а* – температура спекания 1673 К, *б* – 1773 К, *в* – 1923 К

Из зависимостей среднего размера зёрен керамик от пористости, представленных на рисунке 4.5, видно, что средний размер зёрен керамики из порошков №2 и №3 с ростом пористости и уменьшением температуры спекания незначительно уменьшается. Для керамик из порошка №2 (без УЗО) значения среднего размера зерна в сравниваемом диапазоне температур выше, чем для керамики из порошка №3. Это может быть связано с тем, что, несмотря на больший средний размер агломератов и более прочную связь частиц в этих агломератах, размер этих частиц меньше по сравнению с размером частиц порошка №2. Усилия прессования при компактировании керамического образца достаточно, для того чтобы разбить агломераты на более мелкие частицы, которые при спекании способствуют формированию зёрен меньшего размера. Среднеквадратичное отклонение размера зерна для керамик из порошка №3 во всем интервале полученной пористости остается неизменным и составляет 0,4 мкм. В свою очередь, для керамики, синтезированной из порошка №2, данная величина возрастает с уменьшением пористости от 0,6 мкм до 1,2 мкм.

Для керамик из состаренных порошков значения пористости становятся другими в интервале температур спекания 1573-1923 К, при этом средний размер зёрен до температуры спекания 1773 К существенно не изменяется и составляет для керамики из порошков №2 после старения – 0,3 мкм, для керамики из порошка №3 после старения – 0,2 мкм, среднеквадратичное отклонение для данных значений постоянно и составляет 0,2 мкм. С ростом температуры спекания до 1923 К происходит резкий рост среднего размера зерна до значений 1,1 мкм (со среднеквадратичным отклонением 0,7 мкм) и 1,2 мкм (со среднеквадратичным отклонением 0,9 мкм), соответственно для керамик из порошков №2 и №3 после старения, при этом пористость уменьшается до 7% и 10%, соответственно. Уменьшение пористости и сдвиг ее величин в сторону меньших значений для таких керамик связано с уменьшением размеров частиц исходных порошков в процессе хранения, что, в свою очередь, положительно сказывается на способности этих порошков к прессованию и получению более плотного керамического материала после спекания.

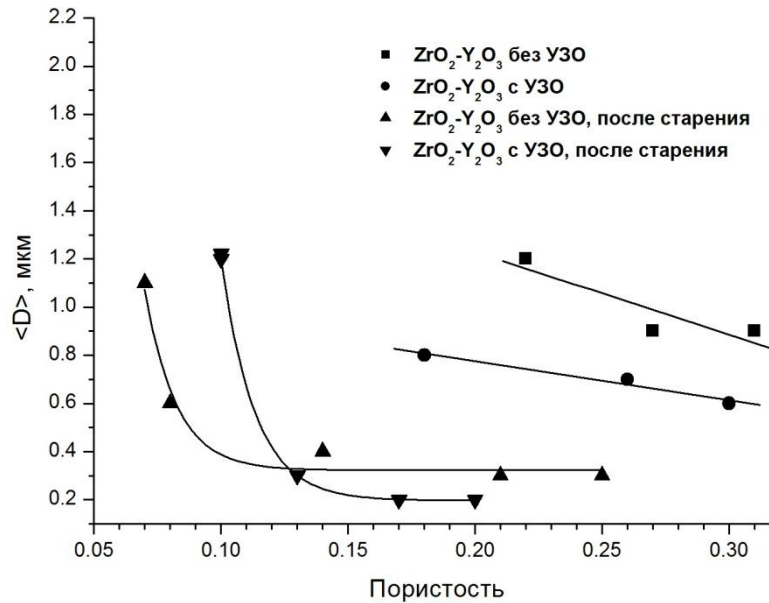


Рисунок 4.5. Зависимости среднего размера зерна от пористости в керамиках $ZrO_2-Y_2O_3$

Рентгенофазовые исследования полированных поверхностей керамик, полученных из порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом обратного осаждения с применением УЗО и без неё, показали, что фазовый состав ZrO_2 (соотношение тетрагональной и моноклинной модификаций, рассчитанное по соотношению интегральных интенсивностей линий $I(111)$ тетрагональной фазы и $I(111)$, $I(\bar{1}11)$ моноклинной фазы с использованием формулы (2.3)) представлен преимущественно высокотемпературной тетрагональной модификацией диоксида циркония (рисунки 4.6 и 4.7). Для керамик на основе порошка, синтезированного без использования УЗО, содержание высокотемпературной тетрагональной фазы составило ~80, ~90 и 90%, соответственно для температур спекания 1673, 1773 и 1873 К. В свою очередь, доля моноклинной модификации составила ~20, ~10, ~10%. Для керамики, полученной из порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных с применением УЗО, количество $T-ZrO_2$ составило ~90, ~87 и 85%, доля моноклинной модификации составила ~10, ~13, и ~15% для тех же температур спекания, соответственно.

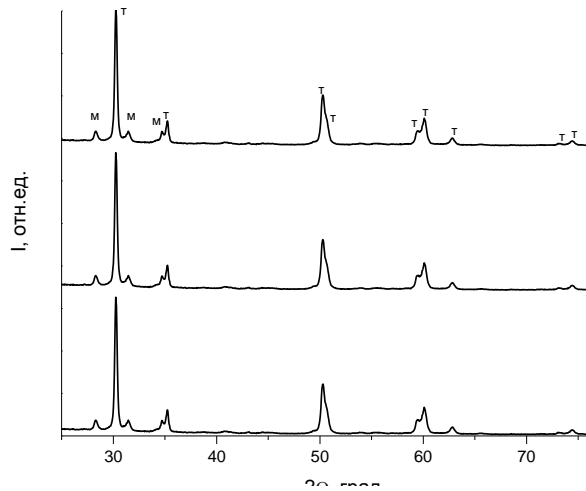


Рисунок 4.6. Рентгенограммы полированных поверхностей керамик $ZrO_2-Y_2O_3$ (№2), спеченных при температурах: 1 – 1673 К, 2 – 1773 К, 3 – 1873 К

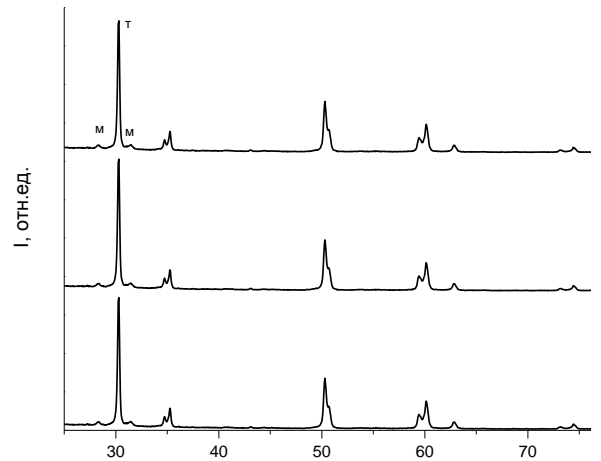


Рисунок 4.7. Рентгенограммы полированных поверхностей керамик $ZrO_2-Y_2O_3$, (№3), спеченных при температурах: 1 – 1673 К, 2 – 1773 К, 3 – 1873 К

Рентгенофазовые исследования полированных поверхностей керамик, полученных из порошков после естественного старения, выявили некоторые изменения фазового состава по сравнению с керамикой, полученной из исходных порошков. Так для керамик, синтезированных из порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ после старения, фазовый состав представлен также преимущественно тетрагональной фазой. Однако по сравнению с керамикой, синтезированной из исходных порошков, в керамике, полученной из порошков после старения, помимо наличия моноклинной и тетрагональной фаз присутствует высокотемпературная кубическая фаза (рисунок 4.8). На рентгеновских дифрактограммах таких керамик (рисунок 4.8б), спеченных при температурах выше 1773 К, можно наблюдать уширение (111) $T-ZrO_2$ пика с левой стороны и наличие пика между (200) $T-ZrO_2$ и (002) $T-ZrO_2$, что указывает на присутствие в керамической структуре высокотемпературной кубической (C) фазы. Согласно фазовой диаграмме, существование трех фаз в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ в равновесном состоянии невозможно [109]. Поэтому наличие кубической фазы в спеченных образцах может быть обусловлено размерным фактором, либо нахождением системы ZrO_2 в неравновесном состоянии за счет выбранного режима спекания.

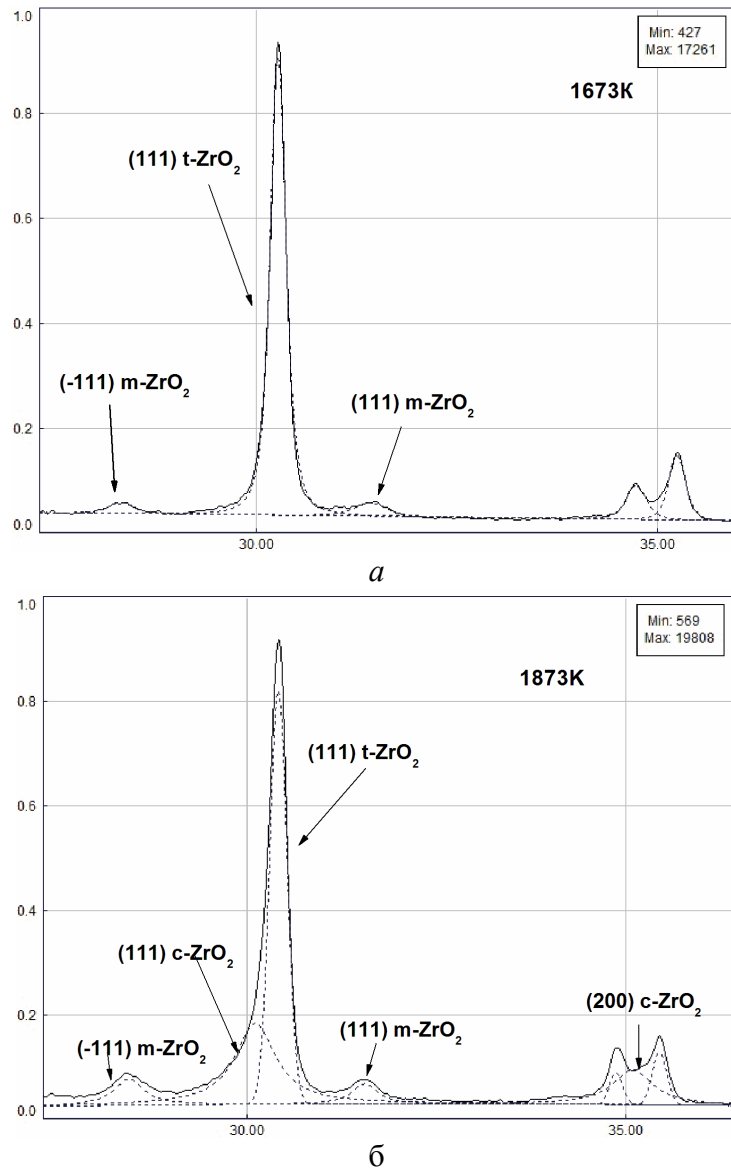


Рисунок 4.8. Фрагменты рентгенограмм образцов керамики $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных из: *а* – исходного порошка, *б* – порошка после длительного хранения

В таблице 4.2 приведено сравнение фазовых составов синтезированных керамик, полученных методом рентгенофазового анализа.

На рисунке 4.9 представлены зависимости содержания высокотемпературной тетрагональной модификации на полированной поверхности керамики от пористости. Для керамик из порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного без применения УЗО с ростом пористости количество тетрагональной фазы уменьшается. На зависимости имеется два участка изменения содержания тетрагональной фазы: при пористости от ~ 20 до $\sim 28\%$ содержание тетрагональной фазы практически не изменяется, а для пористости

больше ~28% происходит резкое его уменьшение. Для керамик на основе порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного с применением УЗО, изменение содержания тетрагональной модификации с увеличением пористости возрастает с ~84% до 90%.

Таблица 4.2. Фазовый состав синтезированных керамик*

Т _{спек} , К	%	До старения		После старения	
		Образец №2	Образец №3	Образец №2	Образец №3
1573	<i>t</i> -ZrO ₂			78	77
	<i>m</i> -ZrO ₂			8	11
	<i>c</i> -ZrO ₂			14	12
1673	<i>t</i> -ZrO ₂	80	90	76	85
	<i>m</i> -ZrO ₂	20	10	7	5
	<i>c</i> -ZrO ₂			17	12
1773	<i>t</i> -ZrO ₂	90	87	71	78
	<i>m</i> -ZrO ₂	10	13	8	8
	<i>c</i> -ZrO ₂			21	14
1873	<i>t</i> -ZrO ₂	90	85	55	69
	<i>m</i> -ZrO ₂	10	15	39	15
	<i>c</i> -ZrO ₂			6	16
1923	<i>t</i> -ZrO ₂			48	70
	<i>m</i> -ZrO ₂			33	10
	<i>c</i> -ZrO ₂			19	20

Зависимости содержания тетрагональной, кубической и моноклинной фаз от пористости для керамик, синтезированных из состаренных порошков, представлены на рисунке 4.10.

Образование кубической фазы в керамике из состаренных порошков обусловлено изменениями структурного состояния исходных порошков при хранении, а именно изменением их морфологии и уменьшением размеров частиц.

Образцы синтезированных керамик подвергали механическим испытаниям на сжатия. После чего была исследована поверхность их разрушения.

Фазовый состав керамик $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных из порошков, синтезированных с применением УЗО и без неё, как на поверхностях излома, так и на полированной поверхности представлен двумя модификациями –

тетрагональной и моноклинной. Содержание данных фаз на поверхности излома отличается от их содержания на поверхности образцов.

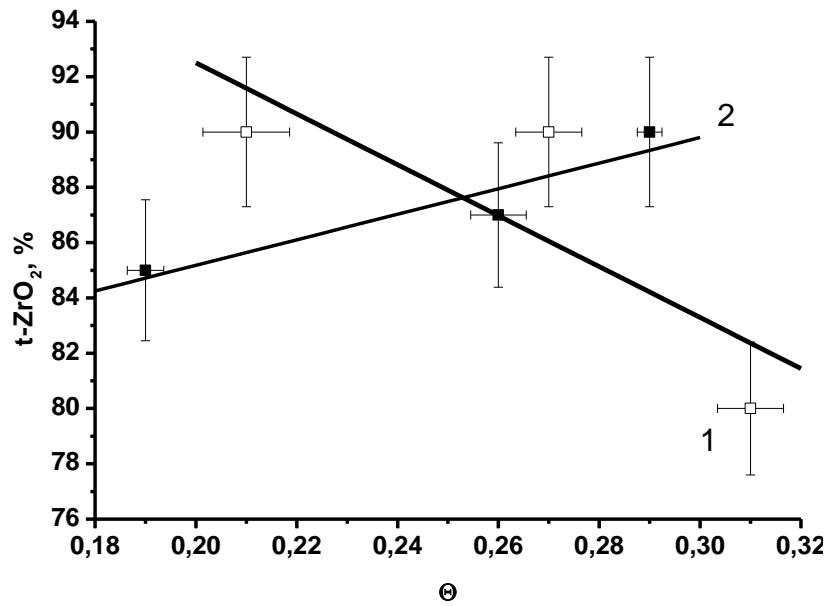


Рисунок 4.9. Зависимости содержания $T\text{-ZrO}_2$ на полированной поверхности керамик $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ от пористости (1 – без применения УЗО, 2 – с применением УЗО)

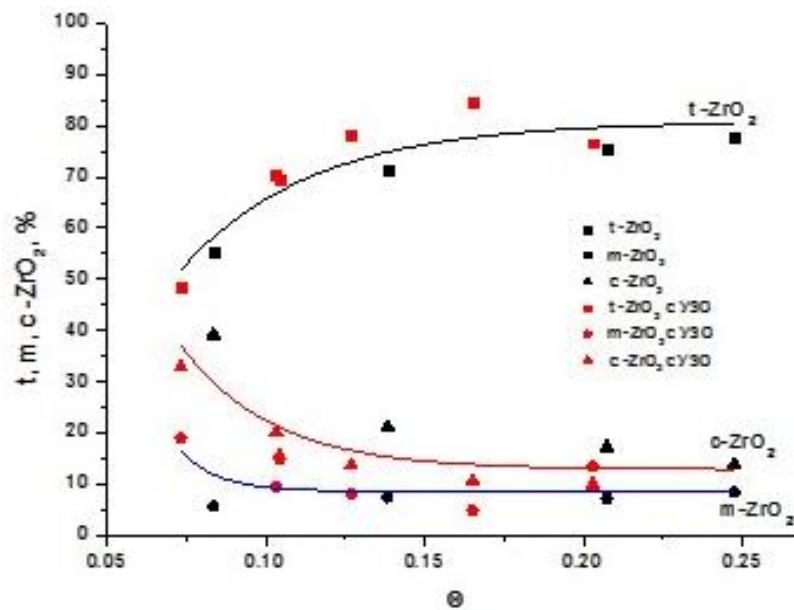


Рисунок 4.10. Зависимости содержания $T\text{-ZrO}_2$, $M\text{-ZrO}_2$, $C\text{-ZrO}_2$ на полированной поверхности керамик $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ от пористости (№2 и №3 после старения)

Для керамик, полученных из порошков, синтезированных без применения УЗО, фазовый состав ZrO_2 представлен высокотемпературной тетрагональной модификацией в количестве ~60, ~80 и ~90%, соответственно для температур

спекания 1673, 1773, 1873 К, и низкотемпературной моноклинной модификацией. Для керамик, полученных из порошков, синтезированных с применением УЗО, фазовый состав ZrO_2 представлен тетрагональной модификацией в количестве ~86, ~84 и ~80%, остальное приходится на моноклинную модификацию (рисунки 4.11 и 4.12).

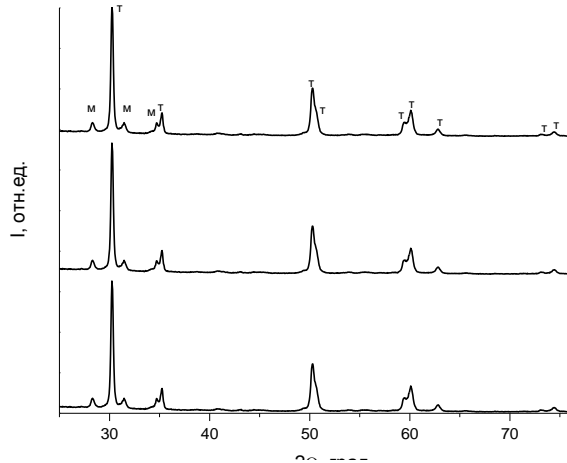


Рисунок 4.11. Рентгенограммы поверхностей излома керамик ZrO_2 - Y_2O_3 №2, спеченных при температурах: 1 – 1673 К, 2 – 1773 К, 3 – 1873 К

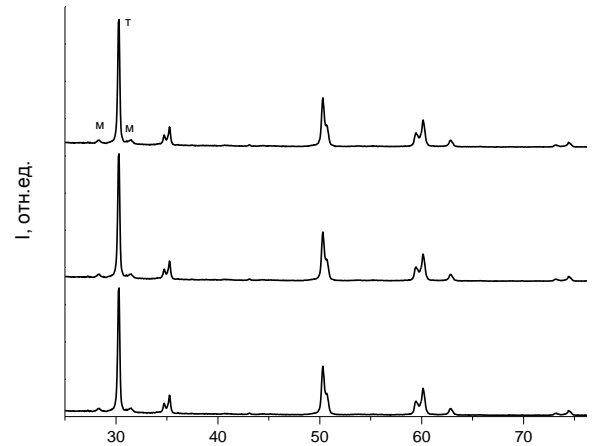


Рисунок 4.12. Рентгенограммы поверхностей излома керамик ZrO_2 - Y_2O_3 №3, спеченных при температурах: 1 – 1673 К, 2 – 1773 К, 3 – 1873 К

Приращение количества низкотемпературной моноклинной модификации на поверхности излома керамических образцов по сравнению с её количеством на полированной поверхности свидетельствует о прошедшем в процессе разрушения тетрагонально-моноклинном переходе.

На рисунке 4.13 представлены зависимости количества тетрагональной фазы $T-ZrO_2$ на поверхности излома керамики ZrO_2 - Y_2O_3 от объема порового пространства. Для образцов керамики ZrO_2 - Y_2O_3 , синтезированных из порошков, полученных без применения УЗО, при увеличении пористости наблюдается сокращение доли тетрагональной фазы с 90 до 60%. Данная зависимость хорошо согласуется с результатами, приведенными в работе [125]. Согласно этим данным, интервал пористости от 20 ± 5 до $50 \pm 5\%$ соответствует резкому сокращению количества тетрагональной фазы. Такое уменьшение содержания высокотемпературной фазы реализуется в структуре, в которой с увеличением интегральной пористости увеличивается протяженность сообщающихся поровых

кластеров, при сохранении изолированных пор. Увеличение пористости в керамике $ZrO_2-Y_2O_3$ сопровождается таким структурным изменением, как уменьшение доли высокотемпературной тетрагональной модификации ZrO_2 , по причине уменьшения критического размера зерна.

Для керамик $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных из порошков, синтезированных с применением УЗО, зависимость содержания высокотемпературной тетрагональной фазы от пористости носит иной характер. С уменьшением пористости наблюдается незначительное ~6% уменьшение содержания тетрагональной фазы.

Приращение количества моноклинной модификации при разрушении керамики, синтезируемой из состаренного порошка, достигло 20%. Это связано с тем, что в процессе разрушения реализуется тетрагонально-моноклинный переход.

Наличие в керамике из порошка после старения высокотемпературной кубической фазы, вероятно, связано, во-первых, с сегрегацией иттрия на границах синтезированных частиц из-за перераспределения иттрия в процессе длительного хранения. Из литературы известно, что наличие ОН-группы в структуре порошка диоксида циркония при длительной выдержке способствует выходу иттрия на границы зёрен, тем самым обогащая их. Вследствие чего при высокотемпературном спекании образуются зёрна кубической фазы. Во-вторых, с существенным уменьшением размеров частиц исходных порошков под действием временного фактора. Появление моноклинной фазы обусловлено реализацией механизма трансформационного упрочнения. Таким образом, структура керамики становится композитной.

Известно, что вид стабилизирующей добавки и её количество в керамике на основе ZrO_2 , в основном, определяют температуру тетрагонально-моноклинного перехода в твердом растворе [180]. Согласно диаграмме состояния $ZrO_2-Y_2O_3$, приведенной в главе 1.4, для использованного в данной работе состава $ZrO_2-3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$, интервал температур спекания 1673–1873 К является интервалом температур существования тетрагональной модификации диоксида

циркония. Таким образом, присутствие низкотемпературной моноклинной модификации в полученном керамическом материале является следствием превышения зерна $T\text{-ZrO}_2$ критического размера (ниже которого спечённый материал устойчив в высокотемпературной тетрагональной модификации при нормальных условиях). Так, для порошка ZrO_2 критический размер частиц тетрагональной фазы порядка 20 нм [181], а для керамики состава $\text{ZrO}_2\text{-3 мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ составляет 1.2 мкм [182].

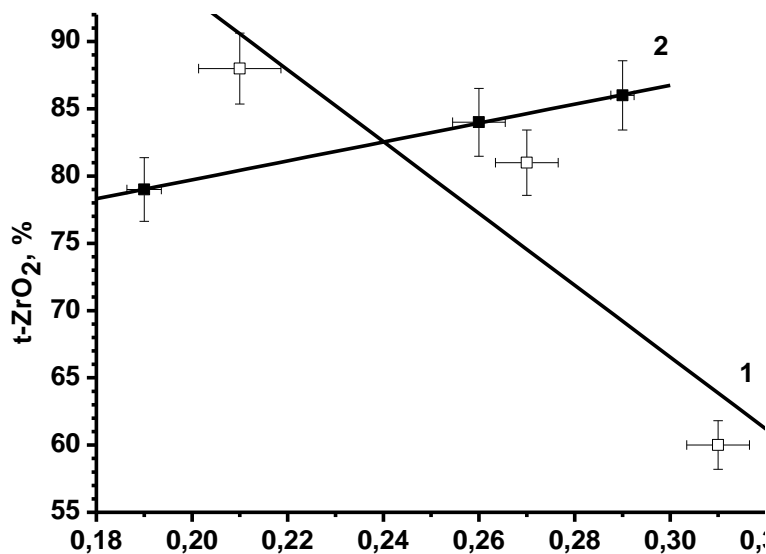


Рисунок 4.13. Зависимости содержания тетрагональной модификации ZrO_2 на поверхностях излома от пористости: 1 – образец №2, 2 – образец №3

Из полученных распределений зерен по размерам (рисунки 4.1 и 4.2), зная соотношение тетрагональной и моноклинной фаз, полученных из данных рентгеноструктурного анализа по формуле (2.3), можно оценить величину критического размера ($D_{кр.}$) зерна $T\text{-ZrO}_2$. Например, для температуры 1673 К количество тетрагональной фазы составляет ~60%, соответственно такое же количество из общего числа произведенных измерений размеров зёрен на распределении их по размерам приходится на зёрна тетрагональной фазы. Так как тетрагонально-моноклинное превращение реализуется в зёрнах T -фазы, размер которых достигает критической величины, то зёрна тетрагональной фазы меньше зёрен моноклинной модификации, и на распределениях по размерам они составляют левую часть. Таким образом, на распределениях зёрен по размерам

можно условно провести линии, соответствующие величинам критического размера зерна керамики при различных температурах спекания. Согласно прописанной выше методике, был определен критический размер зёрен керамик. Для керамики, полученной из порошков, синтезированных без применения УЗО, величина $D_{кр}$ составила 1 мкм, 1.4 мкм, 1.6 мкм, а для керамики, полученной из порошков, синтезированных с применением УЗО – 1 мкм, 1 мкм и 0.8 мкм, соответственно для температур спекания 1673, 1773 и 1873 К. Для керамики, полученной из порошков, синтезированных с применением УЗО, в интервале пористости 20–30% не наблюдаются изменения критического размера зерна (рисунок 4.14) от пористости, как и не наблюдается существенного изменения в содержании тетрагональной модификации от пористости (на рисунках 4.9 и 4.13 зависимости 2). В свою очередь, для керамики на основе порошка, полученного без применения УЗО, с уменьшением порового пространства критический размер зерна увеличивается, и увеличивается количество тетрагональной фазы при уменьшении пористости (на рисунках 4.9 и 4.13 зависимости 1). При пористости ~30% критические размеры зёрен, рассчитанные для обеих керамик, совпадают. Таким образом, можно сделать вывод, что керамика на основе порошков, синтезированных с применением УЗО, характеризуется невысоким содержанием превращаемой фазы по сравнению с керамикой на основе порошка, синтезированного без применения УЗО.

При пористости $20 \pm 5\%$ значения критического размера зерна керамик отличаются в 2 раза. Для керамики на основе порошков, синтезированных с применением УЗО, значение $D_{кр}$ составило 0.8 мкм, без УЗО – 1.6 мкм. На рисунке 4.15 представлена зависимость $\Delta_{D_{кр}}$ от микродисторсии. Из рисунка видно, что с ростом микроискажений величина, определяющая разницу между критическими размерами зёрен керамик, растёт, и, следовательно, уменьшается критический размер зерна керамики на основе порошков, синтезированных без применения УЗО, при постоянстве критического размера зерна керамики на основе порошка, полученного с применением УЗО. Это свидетельствует о том, что приращение моноклинной фазы в керамике на основе порошков,

синтезированных без применения УЗО, связано не с ростом среднего размера частиц и кристаллитов, а с внутренней деформацией решетки. Полученные данные согласуются с результатами исследований, приведенными в [183]. Согласно им, на T - M фазовый переход может влиять не только поверхностная энергия, но и энергия деформации решетки. Эти результаты предполагают, что существует некоторая положительная движущая сила для перехода в моноклинную фазу, которая связана с изменением в разности общей свободной энергий между двумя фазами.

Критический размер зерна керамики на основе порошков, синтезированных с применением УЗО, не зависит от микроискажений кристаллической решетки ZrO_2 . Величина микродисторсии для этой керамики во всем интервале температур спекания керамики остается постоянной.

Таким образом, керамика на основе порошка, синтезированного с использованием ультразвукового воздействия, содержит малое количество фазы, испытывающей T - M переход в процессе высокотемпературного спекания и разрушения.

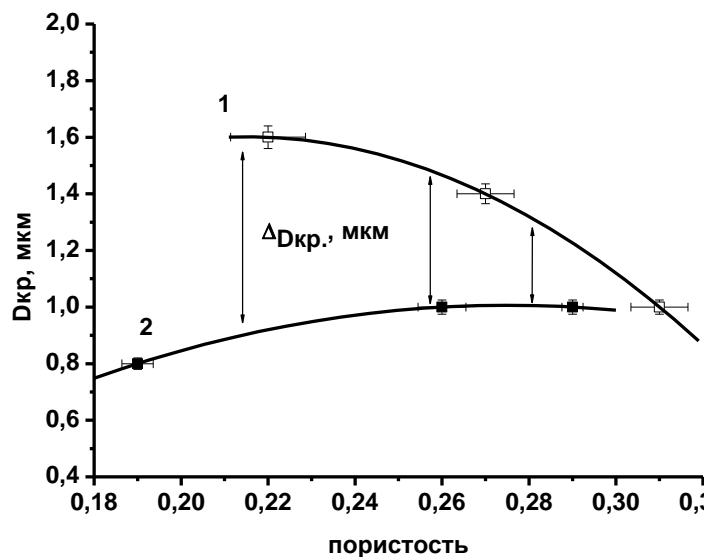


Рисунок 4.14. Зависимости критического размера зёрен T - ZrO_2 от пористости: 1 – образец №2 (без УЗО), 2 – образец №3 (с УЗО)

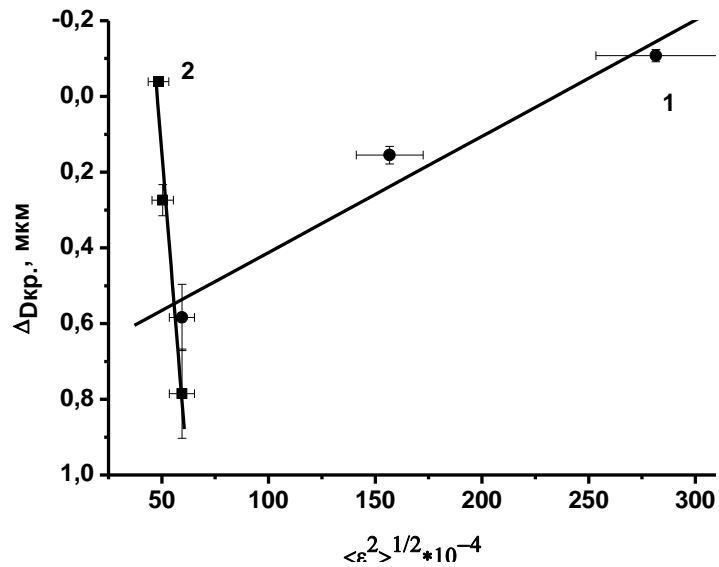


Рисунок 4.15. Зависимости критического размера зерна $T\text{-ZrO}_2$ от микроискажений решетки: 1 – образец №2 (без УЗО), 2 – образец №3 (с УЗО)

На рисунке 4.16 приведена зависимость количества тетрагональной фазы от критического размера зерна этой фазы. Видно, что с ростом $D_{кр.}$ увеличивается содержание высокотемпературной тетрагональной модификации. Наклоны полученных зависимостей практически одинаковы, что может свидетельствовать о приблизительно одинаковых скоростях роста содержания высокотемпературных тетрагональных фаз с увеличением критического размера зерна для керамик, полученных из порошков, синтезированных с применением УЗО и без неё.

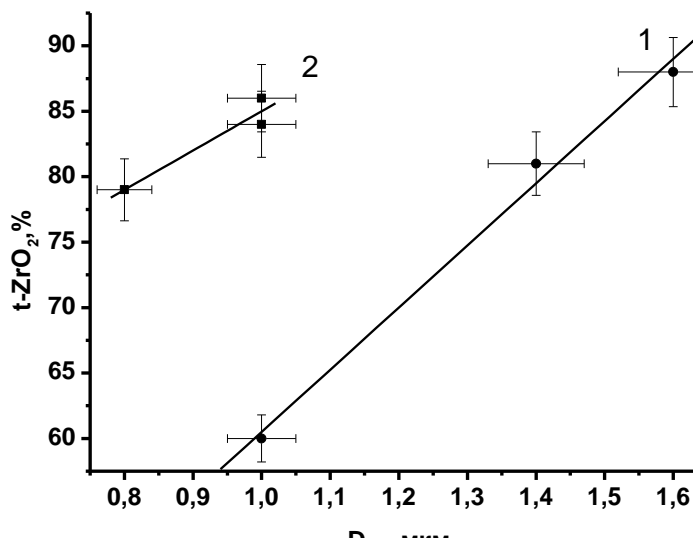


Рисунок 4.16. Зависимости количества тетрагональной фазы ZrO_2 от критического размера зерна: 1 – образец №2 (без УЗО), 2 – образец №3 (с УЗО)

На рисунке 4.17 представлены зависимости количества фазы ZrO_2 , испытывавшей T - M превращение при разрушении керамики ZrO_2 - Y_2O_3 от объема порового пространства.

Из рисунка видно, что для керамики на основе порошков, синтезированных без применения УЗО, количество T -фазы, способной к T - M превращению, с ростом пористости увеличивается, в то время как для керамики из порошков, полученных с применением УЗО, её количество практически не изменяется.

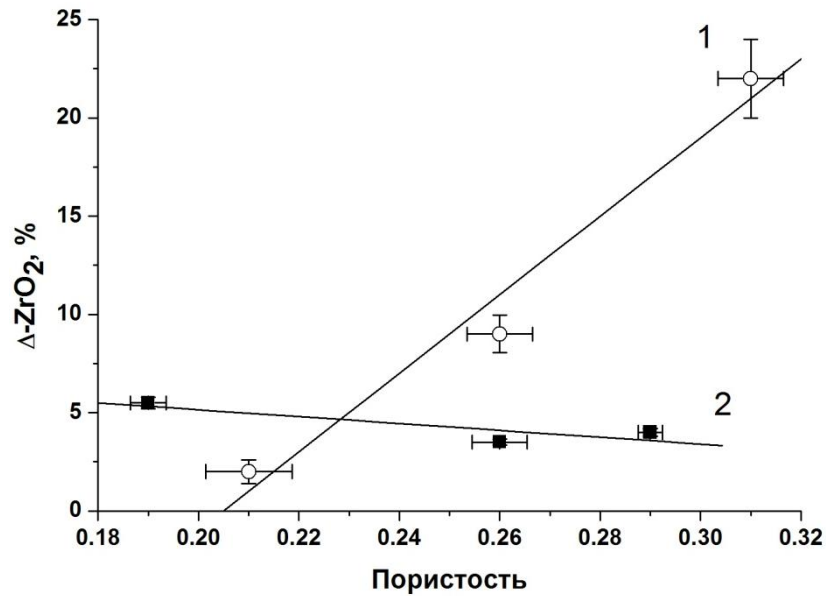


Рисунок 4.17. Зависимости количества фазы, испытывавшей T - M переход при разрушении от объема порового пространства: 1 – образец №2, 2 – образец №3

4.2 Механические свойства керамики $ZrO_2-Y_2O_3$

Механические испытания образцов керамики $ZrO_2-Y_2O_3$ проводились методом осевого сжатия образцов в форме цилиндров. Условия механических испытаний и данные о размерах образцов керамики приведены ранее в § 2.3.

В качестве основных характеристик, определяющих механические свойства полученных в данной работе керамик, приняты значения твердости, предела прочности и модуля упругости при одноосном сжатии.

На рисунке 4.18 приведены зависимости предела прочности керамического материала $ZrO_2-Y_2O_3$ от объема порового пространства. Для керамики на основе порошка диоксида циркония, полученного методом обратного осаждения без применения УЗО, максимальное значение предела прочности составило около 660 МПа (при $T_{\text{спек.}}=1873$ К и пористости 22 %). В материалах на основе порошка диоксида циркония, полученного с применением УЗО, это значение составило 460 МПа (при $T_{\text{спек.}}=1773$ К и пористости 26%). Полученные значения предела прочности в 2–4 раза ниже значений предела прочности на сжатии беспористой керамики $ZrO_2-Y_2O_3$ [184].

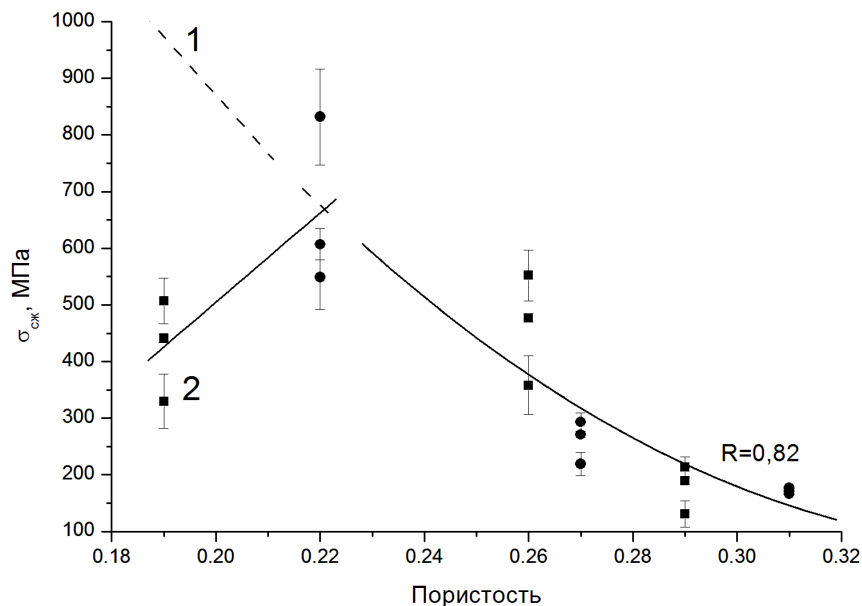


Рисунок 4.18. Зависимости предела прочности керамик от пористости: 1 – образец №2, 2 – образец №3

Из рисунка видно, что построенная для керамики, полученной на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных без применения УЗО, зависимость имеет

экспоненциальный вид. Зависимость, представленная для керамики на основе порошка, синтезируемого с применением УЗО, при пористости больше $22\pm 2\%$ совпадает с зависимостью предела прочности от пористости керамики, изготовленной из порошков, полученных без применения УЗО, и также имеет экспоненциальный вид. При экстраполяции зависимости на беспористое состояние значение прочности составляет ~ 2150 МПа. Полученная величина хорошо согласуется с теоретической прочностью диоксида циркония. При прочих равных условиях, при пористости меньше $22\pm 2\%$ предел прочности для керамики на основе порошков, полученных с применением УЗО, снижается, что является аномальным. Данная аномалия связана с тем, что структура данной керамики, при температуре спекания 1873 К содержит меньшее количество превращаемой тетрагональной фазы способной к *T-M* фазовому переходу, в результате чего не происходит её упрочнение.

На рисунке 4.19 приведены зависимости модуля упругости керамик $ZrO_2-Y_2O_3$ от пористости. Значения модуля упругости как для керамики, полученной из порошка, синтезированного без применения УЗО, так и для керамики, полученной из порошка, синтезированного с её применением, уменьшаются с ростом пористости. Согласно данным, приведенным в [166], для описания влияния пористости на модуль упругости используются экспоненциальные зависимости. Интервал пористости \sim в 10% является незначительным для использования экспоненциальной кривой при построении зависимости модуля упругости от пористости по полученным экспериментальным данным. Полученные экспериментальные данные можно описать линейной зависимостью. При линейной экстраполяции на беспористое состояние получаемые значения модулей упругости для керамики на основе порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного без применения УЗО, так и для керамик на основе порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного с применением УЗО, составили ~ 105 ГПа. Однако эти значения в два раза меньше величины модуля упругости беспористой керамики $ZrO_2(Y_2O_3)$ – 200 ГПа [184]. Таким образом, линейная экстраполяция зависимости на беспористое состояние в этом случае считается некорректной. В связи с этим,

провести адекватную оценку модулей упругости для беспористых керамик на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом обратного осаждения с применением УЗО и без неё, в столь узком интервале пористости не представляется возможным.

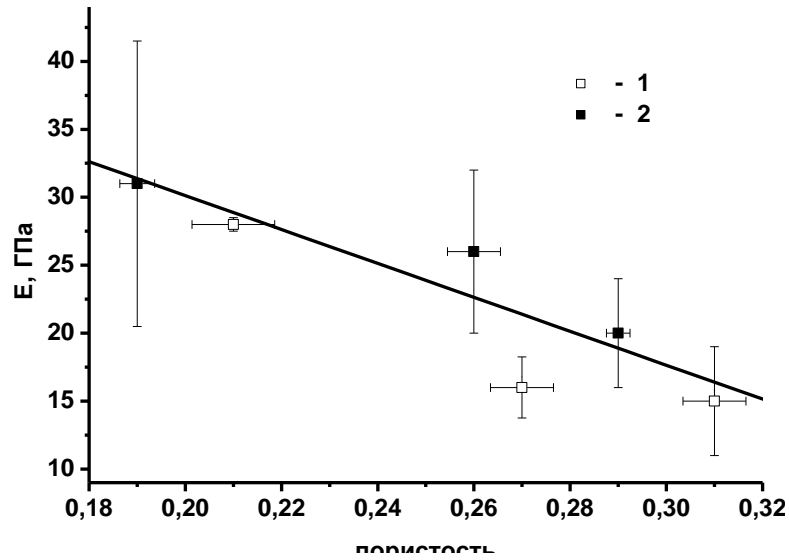


Рисунок 4.19. Зависимость модуля упругости керамик: 1 – образец №2, 2 – образец №3

Сравнение значений предела прочности на сжатие от пористости как для керамики, синтезированной из исходного порошка, так и для керамики, полученной из состаренного порошка, описываются одной зависимостью вида $y=a+b*e^{-kx}$. Значения предела прочности на сжатие расположены в левой стороне графика и примерно в 2 раза превышают значения предела прочности на сжатие, полученные для керамики из исходного порошка. Это является следствием того, что плотность образцов такой керамики выше (из-за меньшего размера частиц), чем плотность керамики из исходного порошка, следовательно, выше предел прочности на сжатие. Аналогичная ситуация возникает для зависимостей эффективного модуля Юнга и твердости от пористости (рис. 4.20, 4.21).

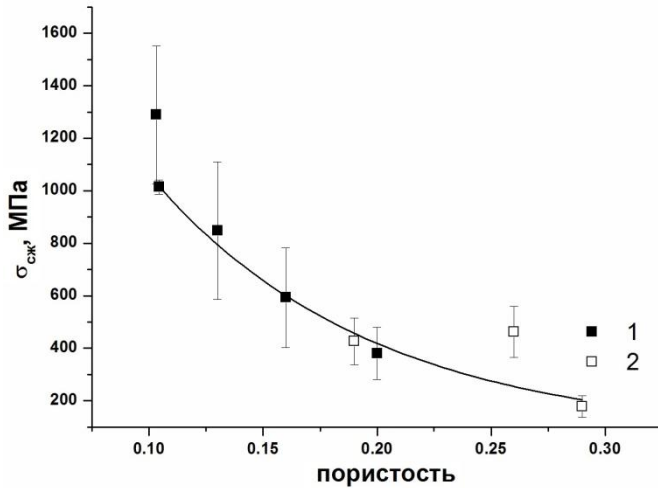


Рисунок 4.20. Зависимость предела прочности на сжатие от пористости: 1 – образец №3, 2 – образец №3 после старения

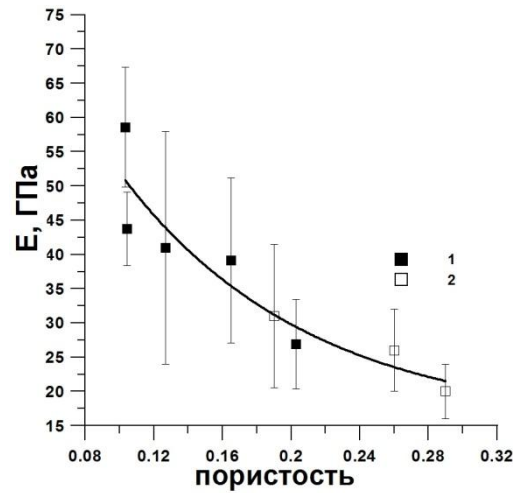


Рисунок 4.21. Зависимость эффективного модуля Юнга от пористости: 1 – образец №3 после старения, 2 – образец №3

На рисунке 4.22 представлена зависимость твердости полученных керамик от объема порового пространства. Значения твердости для керамики, полученной из порошка, синтезированного без применения УЗО, так и для керамики, полученной из порошка, синтезированного с её применением, уменьшаются с ростом пористости с ~5.5 до 1.5 ГПа для пористости, соответственно от 0.19 до 0.32. Значения твердости для керамики, полученной из порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных с применением УЗО несколько ниже, чем значения для керамики, полученной из порошков, синтезированных без её применения. При экстраполяции на беспористое состояние получаемое значение твердости составило для керамик на основе порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного без применения УЗО – 16 ГПа, для керамик на основе порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного с применением УЗО – 13 ГПа. Полученные значения твердости согласуются со справочными данными [166].

Согласно данным, приведенным в [166], температурная зависимость твердости для хрупких материалов при высоких температурах является экспоненциальной. Поскольку для данных керамик зависимость величины объема порового пространства от температуры является линейной, то величина твердости от пористости в этом случае должна также изменяться по экспоненциальному закону. В данном случае провести такую зависимость невозможно, поскольку

температурный интервал спекания керамических материалов является небольшим. В связи с этим получить корректные значения величины твердости для беспористого состояния синтезированных керамик не представляется возможным, однако значения твердости керамик $ZrO_2-Y_2O_3$, полученные при экстраполяции на беспористое состояние, вполне соответствуют справочным данным [166].

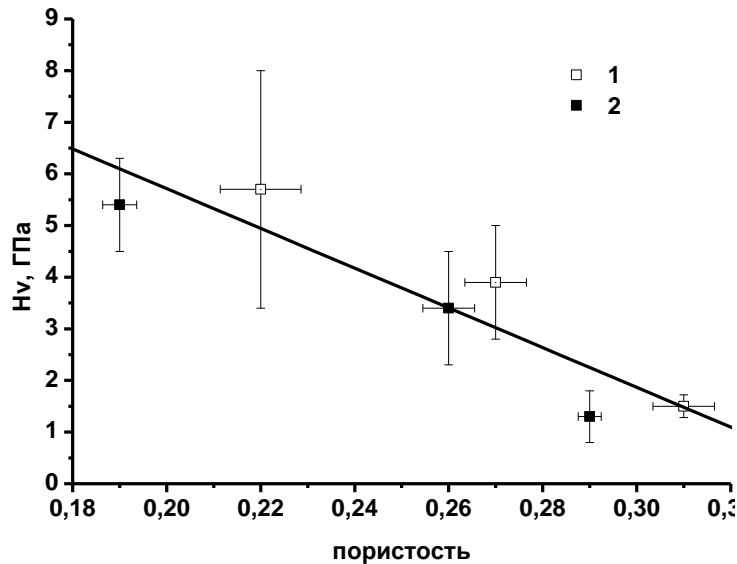


Рисунок 4.22. Зависимость твердости керамик от пористости: 1 – образец №2, 2 – образец №3

Сравнивая значения твердости керамик из исходных и состаренных порошков, вполне можно описать их одной экспоненциальной зависимостью (рис.4.23).

При экстраполяции зависимостей, описывающих механическое поведение синтезированной керамики, на беспористое состояние (рис. 4.20, 4.21, 4.23) предел прочности на сжатие составляет 2.9 ГПа, эффективный модуль Юнга – 115 ГПа, а твердость – 21 ГПа. Полученные предельные значения прочности на сжатие хорошо согласуются с данными для образцов компактной керамики, приведенными в [185]. Величина эффективного модуля Юнга также согласуется с экспериментально полученными значениями в работе других исследователей [186]. Полученное значение для твердости немного превышает значения, приведенные в [155]. Такая твердость керамики может обеспечить описанный выше предполагаемый механизм образования композитной структуры.

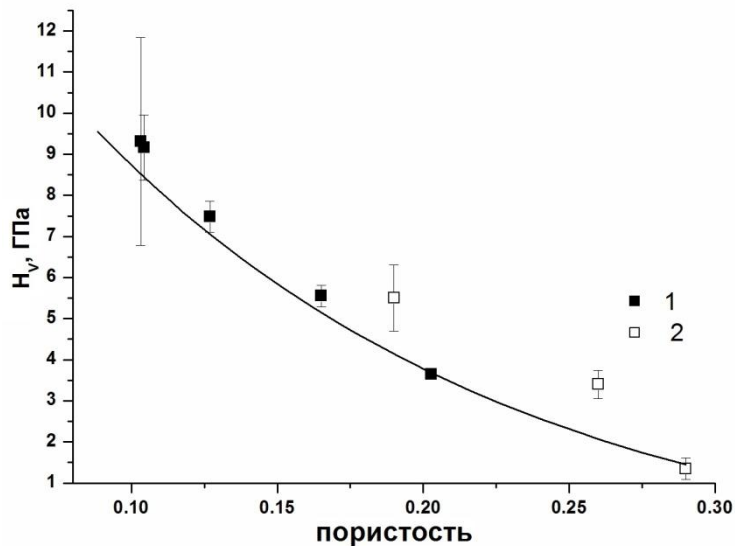


Рисунок 4.23. Зависимость твердости от пористости керамик: 1 – образец №3 после старения и 2 – образец №3

Таким образом, установлено, что средний размер зёрен для керамик на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ с ростом пористости и уменьшением температуры спекания не изменяется. Отличие в размере зёрен для керамик, полученных из порошков, синтезированных с применением УЗО и без неё, обусловлено тем, что частицы исходного порошка, синтезированного с применением УЗО, представлены преимущественно агломератами, в состав которых входят частицы меньшего размера, по сравнению с частицами порошка, синтезированного без применения ультразвукового воздействия. В процессе их спекания образуются зёрна меньшего размера.

Фазовый состав керамики $ZrO_2-Y_2O_3$ на полированной поверхности и на поверхности излома представлен, преимущественно, высокотемпературной тетрагональной модификацией диоксида циркония. Приращение количества низкотемпературной моноклинной модификации на поверхности излома керамических образцов по сравнению с её количеством на полированной поверхности свидетельствует о прошедшем в процессе деформирования тетрагонально-моноклинном превращении.

Показано, что количество тетрагональной фазы $T-ZrO_2$ с увеличением объема порового пространства в керамике $ZrO_2-Y_2O_3$ на основе порошков, полученных без применения УЗО, уменьшается за счет уменьшения критического

размера зерна, что связано не с ростом среднего размера частиц и кристаллитов, а с внутренней деформацией решетки. Для керамик $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных из порошков, синтезированных с применением УЗО, количество высокотемпературной тетрагональной фазы не изменяется от пористости. При этом критический размер зерна также не изменяется от пористости и не зависит от микроискажений кристаллической решетки. Это связано с тем, что данная керамика является более стабильной к температурным и механическим нагрузкам по сравнению с керамикой на основе порошков, синтезированных без применения УЗО.

Керамика на основе порошка диоксида циркония, полученного методом обратного осаждения без применения УЗО, имеет наибольший предел прочности ~660 МПа при температуре спекания (пористости 21 %). Керамика, полученная из порошков, синтезированных с применением УЗО, имеет предел прочности 460 МПа при температуре спекания 1773 К (пористости 26 %).

Данные, полученные для керамики, синтезированной из порошков после старения, демонстрируют значения механических характеристик, удовлетворяющих данным для образцов компактной керамики, несмотря на то, что пористость такой керамики достигает 20%. Такие значения механических характеристик могут обеспечиваться образовавшейся в процессе спекания состаренных порошков, композитной структурой.

ВЫВОДЫ

Проведенные в работе исследования показали, что метод обратного химического осаждения с применением ультразвуковых колебаний в процессе синтеза позволяет получать порошки $ZrO_2-Y_2O_3$, полностью находящиеся в высокотемпературной тетрагональной фазе, с равномерным распределением частиц (агломератов) по размерам и высокой удельной поверхностью.

При этом отжиг полученных порошков приводит к уменьшению среднего размера частиц до монокристаллических полидоменных частиц, размеры которых соизмеримы с размерами кристаллитов, и которые изначально представляют собой пористые агломераты с большой удельной поверхностью, определен механизм роста зерен таких порошков при отжиге.

Изученный фазовый состав порошков показал, что он определяется известной диаграммой состояний в системе, а степень тетрагональности зависит от размера кристаллитов. При этом происходит изменение степени тетрагональности кристаллической решетки, которое связано с неоднородным распределением иттрия в процессе синтеза, выравнивающееся при последующих отжигах порошков.

Получены экспериментальные данные о структуре, фазовом составе и механических свойствах керамики на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом обратного химического осаждения.

Выявлено, что керамики на основе порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного методом обратного осаждения с применением ультразвуковой обработки, является более устойчивой к термическим и механическим нагрузкам, чем керамики на основе порошков, синтезированных аналогичным методом.

Полученные экспериментальные данные о фазовом составе, размерах частиц синтезированных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ после длительного хранения при комнатной температуре свидетельствуют об отсутствии деградации свойств порошков, что определяет возможность их практического применения.

Используемый в данной работе способ получения нанокристаллических порошков оксидов металлов запатентован.

На основе полученных в рамках диссертационной работы результатов сформулированы технологические условия получения нанокристаллических порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ с требуемыми свойствами и характеристиками, а также подобраны режимы синтеза керамик на их основе, которые позволят получать керамические материалы под конкретные условия эксплуатации. Полученные результаты могут быть использованы на предприятиях, выпускающих керамические изделия технического назначения.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что методом обратного осаждения получены порошки ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 находящиеся полностью в тетрагональной фазе. Фазовый состав порошка, содержащего до 3 мол.% Y_2O_3 представлен преимущественно моноклинной фазой, увеличение количества стабилизирующей добавки более 3 мол.% Y_2O_3 приводит к формированию тетрагональной решетки, что соответствует литературным данным. Показано, что частицы прекурсора $(Zr,Y)OH$ представляют собой крупные поликристаллические агломераты размером ~ 21 мкм, которые состоят из кристаллитов с характерным размером порядка 10–12 нм. При этом удельная поверхность порошка с ростом содержания Y_2O_3 до 10 мол.% уменьшается более чем в 10 раз, с 54 до 4 м²/г. Механическая обработка прекурсора, синтезированного обратным осаждением, приводит лишь к существенному изменению размеров частиц, а именно – уменьшению до 2,8 мкм, при этом размер кристаллитов и величина удельной поверхности остаются неизменными.

2. Показано, что использование ультразвуковых колебаний при осаждении приводит к уменьшению агломератов до размера ~ 11 мкм, при этом размер кристаллитов не изменяется, удельная поверхность увеличивается до значения порядка 70 м²/г. В свою очередь механическая обработка такого порошка позволяет только незначительно уменьшить размер агломератов до ~ 7 мкм. Таким образом, использование ультразвуковой обработки позволяет синтезировать порошок более однородный по гранулометрическому составу, чем порошок, синтезированный без её использования.

3. Установлено, что отжиг прекурсоров ($Zr, Y(OH)$) приводит к уменьшению средних размеров агломератов, в то время как размер кристаллитов, рассчитанный рентгенографически и размер частиц, рассчитанный по величине удельной поверхности, экспоненциально увеличиваются. Для порошков ZrO_2 –3 мол.% Y_2O_3 определена температура, равная 1400 К, при которой происходит уменьшение размеров агломератов на порядок с 21 мкм до 4.5 мкм. Для порошка, полученного с ультразвуковой обработкой при осаждении, эта температура на 50 К выше, при этом размер агломератов изменяется с 11 мкм до 6.5 мкм. Таким образом, ультразвуковая обработка способствует образованию более прочных агломератов. Выше этих температур происходит изменение внутренней структуры частиц, обусловленное ростом размеров кристаллитов.

4. Определено влияние температуры отжига и изменения размеров кристаллитов на степень тетрагональности ZrO_2 . Показано, что при размерах кристаллитов более 10-12 нм и отжигах выше температуры 973 К степень тетрагональности решетки диоксида циркония увеличивается, что согласуется с литературными данными. При размерах кристаллитов менее 12 нм наблюдается сохранение тетрагональной структуры, обусловленное, по-видимому, вторичным перераспределением иттрия в объем кристаллитов в процессе отжигов.

5. Показано, что длительное хранение синтезированных порошков в нормальных условиях (старение) приводит к изменению строения порошков. Так для порошка, синтезированного без ультразвуковой обработки, размер частиц увеличивается более чем в 2 раза с 2,8 мкм до 6,4 мкм, при этом величина удельной поверхности увеличивается в 2 раза. В свою очередь, для порошка, синтезированного с ультразвуковой обработкой при осаждении, старение приводит к существенному уменьшению среднего размера частиц с 7,2 мкм до 0,4 мкм и снижению величины удельной поверхности практически в 3 раза. При этом для обоих порошков размер кристаллитов, рассчитанный рентгенографически, уменьшается с 12 нм до 9 нм.

6. Установлено, что фазовый состав состаренного порошка после отжига в интервале температур 473–1023 К представлен тетрагональной модификацией.

Повышение температуры отжига приводит к появлению высокотемпературной кубической фазы, связанному с дополнительной стабилизацией структуры порошка за счет размерного фактора.

7. На основании данных, полученных методом рентгеноструктурного анализа, определены размеры кристаллитов (ОКР) синтезированных порошков, отожженных в широком температурном интервале. Изменение размеров кристаллитов при увеличении температуры позволило оценить энергию активации роста зерна ZrO_2 , которая составила 45-55 кДж/моль, что соответствует поверхностной диффузии.

8. Показано, что спекание керамики ZrO_2 -3 мол. % Y_2O_3 позволяет получить материал с плотностью 4.2–4.80 г/см³ и размером зерна тетрагональной фазы ~1 мкм, при этом предел прочности равен ~660 МПа. Применение ультразвука при осаждении порошка приводит к получению более плотной керамики – 4.3–5.0 г/см³ и уменьшению размера зерна до ~0,7 мкм, однако предел прочности снижается до ~460 МПа. Такая связь структуры и свойств для синтезированных керамик обусловлена работой механизма трансформационного упрочнения, при этом чем меньше размер зерна тетрагональной фазы спечённой керамики, тем вклад этого упрочнения меньше и прочность в 1.5 раза ниже при практически одинаковой пористости.

9. Показано, что порошок ZrO_2 -3 мол.% Y_2O_3 после старения, пригоден для получения керамик. При этом установлено, что прочностные свойства таких керамик выше, чем для керамик из исходного порошка. Так спекание порошков после старения позволило получить более плотную керамику с плотностью 4.6–5.7 г/см³, обусловленной существенным уменьшением размеров частиц исходного порошка во время хранения. Фазовый состав такой керамики представлен тремя фазами: моноклинной, тетрагональной и кубической. Формирование кубической фазы обусловлено изменением структурно-фазового состояния исходного порошка после старения, а моноклинной – реализацией механизма трансформационного упрочнения, что подтверждается повышением значения

предела прочности в 2 раза по сравнению с пределом прочности керамики из исходного порошка.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

T-ZrO₂ – тетрагональный диоксид циркония

M-ZrO₂ – моноклинный диоксид циркония

K-ZrO₂ – кубический диоксид циркония

ГТ – гидротермальный синтез

ГТ-УЗ – гидротермальный ультразвуковой синтез

ГТ-М – гидротермальный микроволновый синтез

МО – механическая обработка

РЭМ – растровая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ОКР – область когерентного рассеяния

УЗО – ультразвуковая обработка

<D> – средний размер частиц/зерна

Θ – объем порового пространства

ТГ – термогравиметрический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lange, F.F. Powder processing science and technology for increased reliability / F.F. Lange // J. Amer. Ceram. Soc. – 1989. – 72, No. 1. – P. 3–15.
2. Rhodes, W.H. Agglomerate and particle size effect on sintering yttrium-stabilized zirconia / W.H. Rhodes // Ibid. – 1981. – 64, No. 1. – P. 19–22.
3. Альмяшева, О.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева, В.В.Гусаров // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т.52, №8. – С. 1277–1283.
4. Мескин, П.Е. Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков на основе оксидов титана, циркония, гафния с использованием ультразвукового и микроволнового воздействия: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Мескин Павел Евгеньевич. – М., 2007. – 28 с.
5. P.E. Meskin, P.E. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2 , TiO_2 , $NiFe_2O_4$ and $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders / P.E. Meskin, V.K. Ivanov, A.E. Barantchikov et al. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2006. – V. 13. – P. 47–53.
6. Мескин, П.Е. Гидротермально-микроволновый и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния / П.Е. Мескин, А.И. Гаврилов, В.Д. Максимов // Журн. неорганической химии. – 2007. – Т.52. - №11. – С. 1755–1764.
7. Максимов, В.Д. Гидротермально-микроволновый синтез высокодисперсных порошков простых и сложных оксидов циркония и гафния / В.Д. Максимов, П.Е. Мескин, Б.Р. Чурагулов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – №2. – С. 76–82.
8. Кульментьева, В.Б. Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для низкотемпературного спекания / В.Б. Кульментьева, С.Е. Порозова, Е.С. Гнедина // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия – 2011. – №2. – С. 3–9.

9. Морозова, Л.В. Влияние криохимической и ультразвуковой обработки на текстуру, термическое разложение ксерогелей и свойства нанокерамики в системе $ZrO_2 \langle Y_2O_3 \rangle - Al_2O_3$ / Л.В. Морозова, М.В. Калинина, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова // Неорганические материалы – 2017. – Т.53, №6. – С. 654–661.
10. Константинова, Т.Е. Новое поколение композитов на основе оксидных порошков/ Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, И.И. Брюханова, Л.В. Лоладзе // Сборник материалов международного симпозиума. Под общей редакцией В.В. Рубаника. – Витебск. – 2019. – С. 452-454.
11. Франк, В.М. Жидкофазный синтез биокерамических материалов на основе $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$ и исследование их характеристик в зависимости от условий обработки / В.М. Франк, Н.Ю. Ковалько, М.В. Калинина, Л.В. Морозова // Сборник тезисов VIII научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, в рамках мероприятий, посвященных 190-летию со дня основания Технологического института (с международным участием). – С.-П. – 2018. – С. 49.
12. Young Hwangbo Facile synthesis of zirconia nanoparticles using a salt-assisted ultrasonic spray pyrolysis combined with a citrate precursor method / Young Hwangbo, Young InLee // Journal of Alloys and Compounds. – Vol. 771. – 2019. – P. 821–826.
13. Qiang Yan Ultrasound Assisted Synthesis of size-Controlled Aqueous Colloids for the Fabrication of Nanoporous Zirconia Membrane / Qiang Yan, Minghui Qiu, Xianfu Chen, Yiqun Fan // Front. Chem. – 2019. (<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00337>).
14. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
15. Троицкий, В.Н. Фазовый состав ультрадисперсного диоксида циркония / В.Н. Троицкий, Е.Н. Куркин, В.И. Торбов и др. // Неорганические материалы. – 1994. – Т. 30, № 11. – С. 1436.
16. Денисенко, Э.Т. Дисперсные кристаллические порошки / Э.Т. Денисенко, О.П. Кулик, Т.В. Еремина // Порошковая металлургия. – 1983. – № 4. – С. 4–5.

17. Дудник, Е.В. Методы получения дисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е.В. Дудник, З.А. Зайцева, А.В. Шевченко и др. // Порошковая металлургия. – 1993. – № 7. – С. 24–26.
18. Рыкалин, Н.Н. Возможность получения ультрадисперсных порошков / Рыкалин Н.Н., Федоров В.Б., Корценштейн Н.М. и др. // Порошковая металлургия. — 1984. — № 5. — С. 34.
19. Пул, Ч. Нанотехнологии / Пул Ч., Оуэнс Ф. – М.: Техносфера, 2005. –336 с.
20. Буякова, С.П. Влияние механообработки на структуру и свойства наносистемы $ZrO_2(Mg)$ / С.П. Буякова, С.Н. Кульков // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2007. – С. 51–55.
21. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т.75, №3. –С. 203–216.
22. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. / А. И. Гусев. – Москва, Наука-Физматлит. – 2007. – 416 с.
23. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин // Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 с.
24. Settu, T. Synthesis and Characterization of $Y_2O_3-ZrO_2$ and $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ Precursor Powders / T.Settu, R.Gobinathan // Journal of the European Ceramic Society. – 1996, No. 16. – P. 1309 – 1318.
25. Shukla, S. Effect of HPC and water concentration on the evolution of size, aggregation and crystallization of sol-gel nano zirconia / S.Shukla, S.Seal, R.Vij, S.Bandyopadhyay // Journal of Nanoparticle Research. – 2002, No. 4. – P. 553 – 559.
26. Rama Rao, G.V. Synthesis of stabilized zirconia by sol-gel process / G.V. Rama Rao, K.N. Ramakrishnan, S. Nenkadesan, S.L. Mannan // Materials letter. – 1995, No. 22. – P. 71–75.
27. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.

28. Cheong, K.Y. Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol–gel technique. / K.Y. Cheong, N. Muti, S.R. Ramanan // *Thin Solid Films*. – 2002. V. 410. – P. 142–146.
29. Li, Y. Effect of aging time of ZnO sol on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method. / Y. Li, L. Xu, X. Li, X. Shen, A. Wang // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – P. 4543–4547.
30. Raoufi, D. The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films. / D. Raoufi, T. Raoufi // *Applied Surface Science*. – 2009. V. 255. – P. 5812–5817.
31. Иванов-Павлов, Д.А. Эволюция гелей на основе системы ZrO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 – ZrO_2 – TiO_2 при их последовательной термической обработке / Д.А. Иванов-Павлов, В.Г. Канаков, С.Н. Голубев, В.М. Ушаков, М.М. Пивоваров, Е.Н. Соловьёва // *Вестник Санкт-Петербургского университета*. – 2010. – Сер.4. Вып. 3. – С. 53–61.
32. Sahal, M. Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method. / M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, M. Mollar, B. Mari // *Microelectronics Journal*. – 2008. – V. 39. – P. 1425–1428.
33. Смирнова, И.В. Разработка гадолиний- и боросиликатных наноразмерных пленок, формируемых методом золь-гель технологии : дис. ... канд. хим. наук: 05.17.11 / Смирнова Ирина Витальевна. – СПб., 2007. – 193 с.
34. Максимов, А.И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов / Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. – СПб.: Изд-во «Элмор», 2007. – 255 с.
35. Trinchi, A. Investigation of sol–gel prepared Ga–Zn oxide thin films for oxygen gas sensing / A. Trinchi, Y.X. Li, W. Wlodarski, S. Kaciulis, L. Pandolfi, S.P. Russo, J. Duplessis, S. Viticoli // *Sensors and Actuators A*. – 2003. – V. 108. – P. 263–270.
36. Znaidi, L. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. / L. Znaidi // *Materials Science and Engineering B*. – 2010. – V. 174. – P. 18–30.
37. Wang, D. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. / D. Wang, G.P. Bierwagen // *Progress in Organic Coatings*. – 2009. – V. 64. – P. 327–338.

38. Akpan, U.G. The advancements in sol–gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. / U.G. Akpan, B.H. Hameed // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – V. 375. – P. 1–11.
39. Wang, D. The microstructure and photoluminescence of Cu-doped ZnO nanocrystal thin films prepared by sol–gel method. / D. Wang, J. Zhou, G. Liu / *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. – V. 487. – P. 545–549.
40. Chen, W. Influence of doping concentration on the properties of ZnO:Mn thin films by sol–gel method. / W. Chen, J. Wang, M. Wang / *Vacuum*. – 2007. – V. 81. – P. 894–898.
41. Caglar, M. Influence of dopant concentration on the optical properties of ZnO: In films by sol–gel method. / M. Caglar, S. Ilcan, Y. Caglar / *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517. – P. 5023–5028.
42. Андрианов, Н.Т. Золь-гель метод в технологии оксидных материалов. *Ж. Стекло и керамика*. – 2003. – №10 – С. 17 – 22.
43. Damian S. Nakonieczny, Zbigniew K. Paszenda, Marcin Basiaga, Tomasz Radko, Sabina Drewniak, Jacek Podworny, Wojciech Bogacz, Phase composition and morphology characteristics of ceria-stabilized zirconia powders obtained via sol-gel method with various pH conditions, *Acta of Bioengineering and Biomechanics*, 2017, Vol. 19, No. 2, С. 21–30.
44. Петров, Ю.И. Кластеры и малые частицы / Петров Ю.И. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
45. Андреевский Р.А. // *Успехи химии*. –1994. – Т.63, № 5. – С. 431.
46. Шабанова, Г.Н. Особенности кристаллизации аморфного оксида циркония в интервале температур 200–450°С / Г.Н. Шабанова, С.В. Габелков, Р.В.Тарасов, Н.С.Полтавцев, Ю.П.Курило, А.Н.Корогодская, Д.С.Логвинков, А.Г.Миронова // *Ядерна та радіаційна безпека*. – 2009. – №2. – С. 40–44.
47. Альмяшева, О.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе ZrO₂–Al₂O₃–H₂O в гидротермальных условиях / О.В.Альмяшева, В.В.Гусаров // *Журнал неорганической химии*. – 2007. – Т.52, №8. – С.1277–1283.

48. Дудник, Е.В. Современные гидротермальные методы синтеза нанокристаллических порошков на основе ZrO_2 / Е.В.Дудник // Порошковая металлургия. – 2009. – №3/4. – С.146–158.
49. Kanade, G. Synthesis and characterization of nanocrystallined zirconia by hydrothermal method / G. Kanade, J.O.Baeg, S.K. Apte, T.L. Prakash and B.V. Kale / Materials Research Bulletin. – 2008. – V. 43, Issue 3. – P. 723–729.
50. Цукренко, В.В., Синтез и свойства порошков в системе ZrO_2 – CeO_2 – Y_2O_3 / В.В. Цукренко, Е.В. Дудник, А.В. Шевченко, Л.М. Лопато // Современные проблемы физического материаловедения: сб. научн. тр. – К.: ИПМ НАН України, 2008. – Вып. 17. – С. 46–51.
51. Дудник, Е.В. Синтез и свойства нанокристаллического порошка состава 90 % (масс.) ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2) – 10 % (масс.) Al_2O_3 / Е.В. Дудник, А.В. Шевченко, А.К. Рубан и др. // Неорган. материалы. – 2008. – 44, №4. – С. 477–481.
52. Xin M. Wang, Gordon Lorimer, Ping Xiao, Solvothermal Synthesis and Processing of Ytria-Stabilized Zirconia Nanopowder, J. Am. Ceram. Soc., 2005, 88[4] 809-816.
53. Vanetsev, A.S. Synthesis of spherical oxide particles in microwave hydrolysis of Zr(IV), Ce(IV), and Ni(II) salt solutions / A.S. Vanetsev, V.K. Ivanov, Yu.Y. Kolen'ko et.al. // Dokl. Chemistry. – 2002. – No. 1–3. –P. 175–177.
54. Kholam, Y.B. Synthesis of yttria stabilized cubic zirconia (YSZ) powders by microwave-hydrothermal route / Y. B. Kholam, A. S. Deshpande, A. J. Patil, H. S. Potdar, S. B. Deshpande, S. K. // Materials Chemistry and Physics. – 2001. – V. 71, Issue 3. – P. 235–241.
55. Dell'Agli Crystalization-stabilization mechanism of yttria-doped zirconia by hydrothermal treatment of mechanical mixtures of zirconia xerogel and crystalline yttria / Dell'Agli, G. Mascolo, M.C. Mascolo, C. Pagliuca // J. Crystal Growth. – 2005. – 280. – P. 255–265.
56. Bondioli, F. Microwave-hydrothermal synthesis and hyperfine characterization of praseodymium-doped nanometric zirconia powders / F. Bondioli, C. Leonelli, T. Manfredini et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – 88, No.3. – P. 633–638.

57. Dell'Agli Hydrothermal synthesis of precursors for Y-TZP/ α -Al₂O₃ composite / Dell'Agli, G. Mascolo, M.C. Mascolo // Powder Techn. – 2004. – V. 148. – P. 7–10.
58. Meskin, P.E. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO₂, TiO₂, NiFe₂O₄ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ powders / P.E. Meskin, V.K. Ivanov, A.E. Barantchikov et al. // Ultrasonics Sonochemistry. – 2006. – 13. – P. 47–53.
59. Мескин, П.Е. Гидротермально-микроволновый и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния / П.Е. Мескин, А.И. Гаврилов, В.Д. Максимов / Журн. Неорганической химии. – 2007. – Т.52, №11. – С. 1755–1764.
60. Дудник, Е.В. Методы получения дисперсных порошков на основе диоксида циркония / Е.В.Дудник, З.А.Зайцева, А.В.Шевченко, Л.М.Лопато // Порошковая металлургия. – 1993. – №7. – С. 24–30.
61. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы / А. И. Гусев, А. А. Ремпель. – М.: Физ.мат.лит, 2000. – 224 с.
62. Алымов, М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов / М.И. Алымов. – Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – М.: Наука, 2007. – 169 с.
63. Анненков, Ю.М. Эффективность методов прессования корундо-циркониевых порошков различной дисперсности / Ю.М. Анненков, В.В. Иванов, А.С. Ивашутенко, А.А. Кондратюк // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, №7. – С. 39–42.
64. Кульков, С.Н. Структура, фазовый состав и механические свойства наносистем на основе ZrO₂ / С.Н. Кульков // Физическая мезомеханика. – 2007. – Т.10, №3. – С. 81–94.
65. Козлова, А.В. Структура и свойства керамики, полученной из бифракционных порошковых систем / А.В. Козлова, С.П. Буякова // Вопросы материаловедения. – 2011. – №3 (67). – С. 89–95.
66. Буякова, С.П. Формирование структуры в нанокристаллической порошковой системе ZrO₂(MxOy) / С.П. Буякова // Перспективные материалы. – 2007. – №6. – С. 74–78.

67. Tretyakov, Yu.D. Cryochemical. Technology of advanced materials / Yu.D. Tretyakov, N.N. Oleynikov, O.A. Shlyakhtin. – London: Chapman & Hall, 1997. – 319 p.
68. Tretyakov, Yu.D. Recent progress in the cryochemical synthesis of oxide materials / Yu.D. Tretyakov, O.A. Shlyakhtin // Journal of Materials Chemistry. – 1999 – V. 9. – P. 19–24.
69. Третьяков, Ю.Д. Низкотемпературные процессы в химии и химической технологии [электронный ресурс] / Ю.Д. Третьяков // Соросовский образовательный журнал. – 1996 – №4. – С. 45–51. – Режим доступа: http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9604_045.pdf.
70. Шабатина, Т.И. Реакции при низких температурах в химии наносистем / Т.И. Шабатина, Г.Б. Сергеев // Успехи химии. – 2003. – Т. 72(7). – С. 643–663.
71. О.А. Горбань, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова, Формирование аморфных и кристаллических наночастиц тетрагонального диоксида циркония, Физика и техника высоких давлений 2016, том 26, № 1–2, С.118–133.
72. Морозова, Л.В. Синтез нанокерамики в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ / Л.В.Морозова, Е.А.Васильева, А.Е.Лапшин, И.А.Дроздов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2004. – №11. – С. 24–27.
73. Механохимический синтез в неорганической химии: Сборник научных трудов. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1991. – 259 с.
74. Meskin, P.E. Hydrothermal/Microwave and Hydrothermal/Ultrasonic Synthesis of Nanocrystalline Titania, Zirconia, and Hafnia / P.E. Meskin, A.I. Gavrilov, V.D. Maksimov, V.K. Ivanov // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2007. – V. 52, No. 11. – P. 1648–1656.
75. Amir Reza Hanifi, Mark Zazulak, Thomas H. Etsell, Partha Sarkar. Effects of calcination and milling on surface properties, rheological behaviour and microstructure of 8 mol% yttria-stabilised zirconia (8 YSZ) / Powder Technology 231 (2012) 35–43.

76. Вильк, Ю.Н. Дисперсность и фазовый состав некоторых порошков на основе диоксида циркония / Ю.Н. Вильк // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – №7. – С. 22–26.
77. Васылькив, О.О. Особенности получения наноразмерных порошков тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного иттрием / О.О. Васылькив, Й. Сакка, В.В. Скороходов / Порошковая металлургия. – 2005. – № 5/6. – С. 28–42.
78. Кульков, С.Н. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония. / С.Н.Кульков, С.П. Буякова // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т.2, №1-2. – С. 119–132.
79. Lin, J. Coprecipitation and hydrothermal synthesis of ultrafine 5.5 mol % CeO₂-mol % YO_{1.5}-ZrO₂ powders / J. Lin, J. Duh // J. Amer. Ceram. Soc. – 1997. – V. 80, № 1. – P. 92–98.
80. Lin, J. Crystallite size and microstrain of thermally aged low-ceria- and low-yttrium-doped zirconia / J. Lin, J. Duh / Ibid.–1998.–81, No.4. – P. 853–860.
81. Enomoto, N. Agglomeration of silica spheres under ultrasonication / N. Enomoto, S. Maruyama, Z. Nakagawa / J. Mater. Res. – 1997. – 12, No.5. – P. 1410–1415.
82. Kwon, S. The effect of particle solubility on the strength of nanocrystal agglomerates / S. Kwon, G.L. Messing / Nanostructured Mat. – 1997. – 8, No 4. – P. 399–418.
83. Андриевский, Р.А. Порошковое материаловедение / Р.А. Андриевский. – М.: Металлургия, 1991. – 205 с.
84. Бергман, Л. Ультразвук и его применение в технике / Л. Бергман. – М.: Иностранная литература, 1957. – 342 с.
85. Suslick K. Ann S. Rev. Matls. Sci. – 1999. –V. 29. – P. 295–326.
86. Марков, А.И. Ультразвуковая обработка материалов / А.И. Марков. – М.: Машиностроение. – 1980. – 237 с.
87. Ультразвуковая технология / Под ред. Б.А. Аграната. М.: Металлургия. – 1974. – 504 с.

88. Физические основы ультразвуковой технологии / Под ред. Л.Д. Розенберга. М.: Наука. – 1970. – 687 с.
89. Погодин-Алексеев, Г.И. Ультразвук и низкочастотная вибрация в производстве сплавов / Г.И. Погодин-Алексеев // НТО Машпром. – 1961. – 83 с.
90. Абрамов, О.В. Ультразвуковая обработка материалов / О.В. Абрамов, И.Г. Харбенко, Ш. Швегла // М. Братислава: Машиностроение: Альфа. – 1984. – 280 с.
91. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов: учебное пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова, А.П. Зыкова. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009.– 148 с.
92. Мацера, В.Е. Исследование ультразвукового диспергирования порошков тугоплавких соединений / В.Е. Мацера, В.С. Пугин, А.Г. Добровольский // Порошковая металлургия. – 1971. – №12. – С. 10–15.
93. Булычев Н.А. Наноструктурные основы взаимодействия высокомолекулярных соединений с межфазной поверхностью в дисперсных системах под действием ультразвука: автореф. Дис. ... д-ра хим.наук: 02.00.04, 02.00.06 / Николай Алексеевич Булычев. – Москва, 2011. – 46 с.
94. Шабанова, Н. А. Химия и технология нанодисперсных систем / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. // М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.– 309 с.: ил.
95. Vasytkin, O. Nonisothermal synthesis of yttria stabilized zirconia nano-powder through oxalate processing. I. Peculiarities of (Y-Zr) oxalate synthesis and decomposition / O. Vasytkin, Y. Sakka // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – V. 84, No. 9. – P. 2196 – 2202.
96. Vasytkin, O. Nonisothermal synthesis of yttria stabilized zirconia nano-powder through oxalate processing. II. Morphology manipulation // O. Vasytkin, Y. Sakka, H. Borodianska // Ibid. – 2001. – 84, No. 11. – P. 2484 – 2488.
97. Vasytkin, O. Synthesis and sintering of zirconia nano-powder by non-isothermal decomposition from hydroxide / O. Vasytkin, Y. Sakka // J. Ceram. Soc. Jap. – 2001. – 109. – P. 500 – 505.

98. Харламова, М.В. Влияние ультразвуковой обработки на структурные свойства мезопористого оксида титана / М.В. Харламова, И.В. Колесник, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков / *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. – 2007. – №7(51). – С. 36–40.
99. Ванецев, А.С. Эволюция микроструктуры индивидуальных оксидов металлов при микроволновом воздействии / А.С. Ванецев, В.А. Кецко, Ю.Д. Третьяков / *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2009. – Т. 11, №4. – С. 280–289.
100. Rybakov K.I., Semenov V.E. // *Phys. Rev. B*. – 1994. – V. 49. – P. 64.
101. Летуновский, В.В. Приготовление смеси карбида вольфрама и кобальта с использованием ультразвука / В.В. Летуновский, В.Н. Андросов, Э.А. Петровский // *Порошковая металлургия*. – 1971. – №3. – С. 93–95.
102. В.С. Бакунов, Е.С. Лукин Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Агрегация частиц исходных порошков / *Стекло и керамика*. 2008. №3. С. 15-19.
103. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – М.: Химия, 1980. – 208 с.
104. Керамика из скандата иттрия / Р.И. Мамедов, Е.С. Лукин, Т.В. Ефимовская, А.Е. Козлова // *Стекло и керамика*. – 1983. – №6. – С. 18–19.
105. Попов, В.В. Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом ZrO_2 / В.В. Попов, В.Ф. Петрунин // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2007. – №8. – С. 8–13.
106. Калинович, Д.И. Диоксид циркония: свойства и применение / Д.И. Калинович, Л.И. Кузнецова / *Порошковая металлургия*. – 1978. – №11. – С. 98–103.
107. Стрелов, К.К. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Трансформационное упрочнение огнеупорных материалов / К.К. Стрелов, В.И. Сумин, С.Ю. Плинер и др. – Свердловск: УПИ, 1989. – 72 с.
108. Техническая керамика: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. / В.Л. Балкевич – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с., ил.

109. Miller, R.A. Phase stability in plasma sprayed partially stabilized zirconia-yttria / R.A. Miller, G.L. Smialek // *Advances in Ceramics*, 1981. – Vol. 3. – Science and technology of zirconia. – pp.241–253.
110. Nakonieczny D., Walke W., Majewska J., Paszenda Z., Characterization of magnesia-doped yttria-stabilized zirconia powders for dental technology applications, *Acta of Bioeng. Biomech.*, 2014, 16(4), 99–106.
111. Inokoshi M., Zhang F., De Munck J., Minakuchi S., Naert I., Vleugels J., Van Meerbeek B., Vanmeensel K., Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia, *Dent. Mater.*, 2014, 30, 669–678.
112. Morteza Hajizaden-Oghaz, Reza Shoja Razavi, Ali Ghasemi, The effect of solution pH value on the morphology of Ceria-Yttria co stabilized zirconia particles prepared using the polymerizable complex method, *J. Clust. Sci.*, 2016, 27, 469–483.
113. Mamana N., Diaz-Parralejo A., Ortiz L., Bajo S., Caruso R., Influence of the synthesis proces on the features of Y₂O₃-stabilized ZrO₂ powders obtained by the sol-gel method, *Ceram. Int.*, 2014, 40, 6421–6426.
114. Борик, М.А. Получение и свойства кристаллов ZrO₂, частично стабилизированных Y₂O₃ / М.А. Борик, М.А. Вишнякова, В.П. Войцицкий, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, В.В. Осико, В.А. Панов // *Неорганические материалы*, –2007. – Т. 43, № 11. – С. 1359–1365.
115. Борик, М.А. Исследование структуры и фазового состава частично стабилизированного диоксида циркония / М.А. Борик, М.А. Вишнякова, В.Т. Бублик, Е.Е. Ломонова и др. // *Москва*. – 2011. – №2. – С. 69–75.
116. Акимов, Г.Я. Влияние скорости нагружения на механические свойства поликристаллов твердого раствора ZrO₂-3 mol. % Y₂O₃ / Г.Я.Акимов, В.М. Тимченко // *Физика твердого тела*. – 1997. – Т. 39, №5. – С. 880–884.
117. Даниленко, И.А. Нанопорошки диоксида циркония и износостойкая керамика на их основе / И.А. Даниленко, В.А. Фомченко, Т.Е. Константинова, В.Л. Безусый, В.А. Глазунова / *Конструкции из композиционных материалов*. – 2007. – №1. – С. 14–22.

118. Константинова, Т.Е. Формирование структуры керамики $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ в процессе спекания и особенности ее разрушения / Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, А.В. Горох, Г.К. Волкова // Огнеупоры и техническая керамика. 2001. – №3. – С. 13–16.
119. Дудник, Е.В. Современные гидротермальные методы синтеза нанокристаллических порошков на основе ZrO_2 / Е.В. Дудник // Порошковая металлургия. 2009. – №3/4. – С. 146–158.
120. Лопато, Л.М. Особенности образования твердых растворов со структурой типа флюорита в системе $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ при различных методах синтеза / Л.М. Лопато, А.В. Шевченко, В.П. Редько, В.В. Пасичный // Порошковая металлургия. 2006. – №1/2. – С. 3–11.
121. Степина И.А. Эволюция морфологии и микроструктуры в ходе термообработки гидратированного оксида циркония, полученного из хлоридных растворов / И.А. Степина, Е.Ю. Воропаева, Т.Р. Бруева, А.А. Синельников, Н.А. Дроздова, В.М. Иевлев, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. 2008. – Т.53. – №6. – С. 912–918.
122. Скороход, В.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов / В.В. Скороход, Ю.М. Солонин, И.В. Уваров. – Киев. Наукова думка. – 1990. – 206 с.
123. Процессы порошковой металлургии: курс лекций [Электронный ресурс] / Е.Н. Осокин, О.А. Артемьева. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 67 с. – Режим доступа: http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/63/u_sam.pdf.
124. Хасанов, О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.
125. Буякова, С.П. Структура, фазовый состав и закономерности формирования пористых наносистем на основе ZrO_2 : дис. ... д-ра тех. наук: 01.04.07 / Светлана Петровна Буякова. – Томск, 2008. – 311 с.
126. Андриевский, Р. А. Порошковое материаловедение: учеб. пособие для вузов / Р. А. Андриевский. – Фрунзе: Илим, 1988. – 174 с.

127. Порошковая металлургия. Материалы, технологии, свойства, области применения: справ. / И. М. Федорченко, И. И. Францевич, И. Д. Родомысльский и др. – Киев: Наукова думка, 1985. – 624 с.
128. Гигузин, Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гигузин. – 2-е изд. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
129. Парицкая, Л.Н. Диффузионная гомогенизация в объектах ультрадисперсных металлических порошков / Л.Н. Парицкая // Порошковая металлургия. – 1984. №6. – С. 28–39.
130. Баринов, С.М. Прочность технической керамики / С.М. Баринов, В.Я. Шевченко. – М.: Наука, 1996. – 159 с., ил.
131. Гогоци, Г.А. Сопротивление разрушению, прочность и другие характеристики циркониевой керамики, стабилизированной оксидом иттрия / Г.А. Гогоци, В.И. Галенко, Б.И. Озерский // Огнеупоры и техническая керамика. – 2003. – № 10. – С. 2-5.
132. Херцберг, Р.В. Деформация и механика разрушения конструкционных материалов. / Под ред. М.Л. Бернштейна, С.П. Ефименко – М.: Металлургия, 1989. – 576 с.
133. Арзамасов, Б.Н. Конструкционные материалы / Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н.А. Буше / Справочник. – М.: Машиностроение, 1990. – 688 с.
134. Циммерман, Р. Металлургия и материаловедение. / Р. Циммерман, К. Гюнтер / Справочник. – М.: Металлургия, 1982. – 479 с.
135. Степанов А.В. Основы практической прочности кристаллов / А.В. Степанов. – М.: Наука, 1974, – 132 с., ил.
136. Гогоци, Г.А. Прямое определение сопротивления керамики разрушению по методу краевого скалывания / Г.А. Гогоци, В.И. Галенко, Б.И. Озерский, Т.А. Христович, В.И. Карбань // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – Т. 73, № 3. – С. 49–53.
137. Андриевский, Р.А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства. / Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. – Физика металлов и материаловедение. – 2000. – Т.89, №1. – С. 91–112.

138. Суздаев, И.П. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров. / И.П. Суздаев, П.И. Суздаев // Успехи химии. – 2006. – Т.75, №8. – С. 715–752.
139. Пат. 2425803 Российская Федерация, МПК C01G 25/02, C01F 17/00, C01B 13/14, C01G 1/02, B82B 3/00 Способ получения нанокристаллических порошков оксидов металлов на изобретение / Клевцова Е.В., Буякова С.П., Козлова А.В., Кульков С.Н., Мельникова Г.В., Молчунова Л.М., Орлов А.С., Соболев И.А., заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН). – №2010114401/05. заявл. 12.04.10, опубл. 10.08.11, Бюл. № 22 –6 с.
140. Карагедов, Г.Р. Особенности наноизмельчения α -Al₂O₃ и ZrO₂ / Г.Р. Карагедов, Е.А. Рыжиков, С.С. Шацкая // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – №10 – С. 89–98.
141. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
142. Бальшин, М.Ю. Порошковое металловедение / М.Ю. Бальшин. – М.: Metallurgizdat, 1958. – 332 с.
143. Практические методы в электронной микроскопии / под ред. Одри М. Глоэра. – Л.: Машиностроение, 1980. – 375 с.
144. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов и др. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
145. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС. 1994. – 372 с.
146. Toraya H., Yoshimura M., Somiya S. // Comm. Am. Ceram. Soc. – 1984. – V. 67. – P. –119.
147. Карагедов, Г.Р. Особенности наноизмельчения α -Al₂O₃ и ZrO₂ / Г.Р. Карагедов, Е.А. Рыжиков, С.С. Шацкая // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – № 10. – С. 89–98.

148. Кульков, С.Н. Особенности фрагментации частиц ZrO_2 при механической обработке / С.Н. Кульков, С.П. Буйкова, Иг.С. Коноваленко, А.Ю. Смолин, С.Г. Псахье // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, вып. 3. – С. 67–73.
149. Клевцова, Е.В. Структура и свойства $ZrO_2-Y_2O_3$ и их изменения после низкотемпературных отжигов / Е.В. Клевцова, С.Н. Кульков // тезисы докладов Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов. – Томск. – 2011. – С. 482–483.
150. Клевцова, Е.В. Структура и свойства порошков $ZrO_2(Y)$, синтезированного методом обратного осаждения с применением ультразвукового диспергирования / Е.В. Клевцова, С.Н. Кульков // Труды VI Международной научно-технической конференции. – Томск. – 2011. – С. 511–515.
151. Стрекаловский, В. Н. Оксиды с примесной разупрочненностью: состав, структура, фазовые превращения / В. Н. Стрекаловский, Ю. М. Полежаев, С. Ф. Пальчув. – М.: Наука, 1987. – 124 с.
152. Клевцова, Е.В. Структура и свойства порошков $ZrO_2 -Y_2O_3$, синтезированных методом обратного осаждения / Е.В. Клевцова // Сборник материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 376–378.
153. Клевцова, Е.В. Свойства порошков $ZrO_2(Y)$, синтезированных методом обратного осаждения / Е.В. Клевцова, С.Н. Кульков // Сборник трудов VIII Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение». – Барнаул, 2011. – С. 197–201.
154. Салтыков, С. А. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков – М.: Металлургия, 1970. – 376 с.
155. Cullity, B.D. Elements of X-ray Diffraction / B.D. Cullity. – Addison-Wesley, Reading, MA, 1967. – 338 p.
156. Klevtsova, E.V. Structure and properties zirconia and their evolution after low temperature annealing / E.V. Klevtsova, S.N. Kulkov // Thirteenth Annual Conference «Yucomat 2011». – 2011, Montenegro. – P. 83.

157. Клевцова, Е.В. Особенности получения порошков диоксида циркония / Е.В. Клевцова // Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука технологии инновации». – Новосибирск. – 2011. – С. 64–68.
158. Luo, Jie Tetragonality of Nanosized 3Y-TZP Powders / Jie Luo, Ronald Stevens // J. Am. Ceram. Soc., – 1999. – V. 82 [17]. – P. 1922–1924.
159. Клевцова, Е.В. Структура и фазовый состав диоксида циркония, синтезированного методом обратного осаждения / Е.В. Клевцова // Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении». – Белгород. – 2011.
160. Клевцова, Е.В., Особенности получения, структура и свойства наноразмерных порошков диоксида циркония / Е.В. Клевцова, С.Н. Кульков // Материалы всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум». – Улан-Удэ-оз.Байкал. – 2012. – С. 76–77.
161. Klevtsova, E. Zirconia-based nanopowders synthesized by ultrasonic-assisted precipitation method for extreme applications / E. Klevtsova, S. Kulkov // 2nd International Conference on Competitive Materials and Technology Processes, Book of abstracts, p. 66.
162. Заводинский В.Г., Чибисов А.Н. О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония // Физика твердого тела. 2006. Т.48. Вып.2. С. 343–347.
163. Слуцкер, А.И. К определению энергии активации релаксационных переходов в полимерах методом дифференциальной сканирующей калориметрии / А.И. Слуцкер, Ю.И. Поликарпов, К.В. Васильева // Журн. технической физики. – 2002. – Т. 72, вып. 7. – С. 86–91.
164. А.А. Кубасов Химическая кинетика и катализ. Часть 1, Уч. пособие для студентов, Москва: Изд-во Московского университета, 2004.
165. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад. – М: Мир, 1975. – 396 с.

166. Андриевский, Р.А. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе / Р.А. Андриевский, И.И. Спивак / Справ. изд. – Челябинск: Metallurgy. Челябинское отделение, 1989. – 368 с.
167. Канаки, А.В. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрические исследования порошковых наносистем на основе диоксида циркония / А.В. Канаки, С.П. Буюкова, С.А. Волков, С.Н. Кульков // Изв. Высших учебных заведений. Физика. – 2010. – №12. – С. 45–48.
168. Sharikov, F.Yu. Termal Analysis of Formation of ZrO_2 Nanoparticles under Hydrothermal Conditions / F.Yu. Sharikov, O.V. Almjasheva, V.V. Gusarov / Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2006. – V. 51, No. 10. – P. 1538–1542.
169. Петрунин, В.Ф. Образование высокотемпературных фаз в наночастицах диоксида циркония / В.Ф. Петрунин, В.В. Попов, Чжу Хунчжи, А.А. Тимофеев / Инженерная физика. – 2003. – №4. – С. 2–6.
170. Иванов-Павлов, Д.А. Эволюция гелей на основе системы ZrO_2 , TiO_2 , Y_2O_3 – ZrO_2 – TiO_2 при их последовательной термической обработке / Д.А. Иванов-Павлов, В.Г. Конаков, С.Н. Голубев, В.М. Ушаков, М.М. Пивоваров, Е.Н. Соловьёва // Вестник Санкт-Петербургского университета. – 2010. – Сер. 4, Вып. 3. – С. 53–61.
171. Rezai M. and Alavu S.M. // J. Porous Mater. – 2008. – No. 10. – P. 117–125.
172. Kucza W. and Oblakowski J. // J. Therm. An. Calorimetry. – 2007. – V.88, No.1. – P. 65–69.
173. Клевцова, Е.В. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрические исследования наносистемы ZrO_2 – Y_2O_3 / Е.В. Клевцова, С.Н. Кульков // Сборник материалов III Всероссийской молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» с элементами научной школы. – М., 2012. – С. 311–313.
174. Shevchenko A.V. and Ruban A.K. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1997. – V.36, No.7–8. – P. 420–424.
175. Емелина, А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия / А.Л. Емелина. – М.: Лаборатория химического факультета, МГУ, 2009. – 42 с.

176. Берштейн, В.А. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров / В.А. Берштейн, В.М. Егоров. – Л.: Химия, 1990. – 255 с.
177. Кульков, С. Н. Структура и свойства $ZrO_2 - Y_2O_3$ и их изменение после низкотемпературных отжигов / С. Н. Кульков, Е. В. Клевцова // Перспективные материалы. – 2012. – №2. – С. 51–54.
178. Kulkov, S.N. Zirconia – based nanopowders synthesized by the chemical precipitation method / S.N. Kulkov, E.V. Klevtsova, E.S. Dedova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, Bristol. – 2013. – №47.
179. V.L. Balkevich «Keramika iz dioksida zirkonija» in Tehnicheskaja keramika, Stroyizdat, Moskva, 1984, pp.116–128.
180. Буякова, С.П. Микроструктура и фазовый состав ультрадисперсного плазмохимического порошка $ZrO_2(Y)$ / С.П. Буякова, П.В. Королёв, С.Н. Кульков / Перспективные материалы. – 1998. – №2. – С. 55–61.
181. Петрунин, В. Ф., Попов В. В., Чжу Хунчжи, Тимофеев А. А. Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония / В.Ф. Петрунин, В. В.Попов, Чжу Хунчжи, А.А. Тимофеев // Неорган. материалы. – 2004. – 40, № 3. – С. 303–311.
182. Hannink, R.H.J. Transformation in Zirconia-Coating Ceramics / R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83, No. 3. – P. 461–487.
183. Kulkov, S.N. Phase Transformations in ZrO_2 after Shock Loading / S.N. Kulkov, A.G. Melnikov // J. Mater. Sci. Technol. – Vol.9. – 1993. – P. 32–36.
184. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: Металлургия. 1967. – 495 с.
185. R.A. Andrievskii, I. I. Spivak, Prochnost Tugoplavkikh Soedinenii I Materialov na ih osnove, (Metallurgy 1989).
186. V.V. Milyavskii, A.S. Savinykh, F.A. Akopov, L.B. Borovkova, T.I. Borodina, G.E. Val'yano, V.S. Ziborov, E.S. Lukin, N.A. Popova, High Temperature **49**[5] 685–689 (2011).

187. ИнфоМайн – исследовательская группа. Обзор рынка технической керамики на основе диоксида циркония в России и мире. 2-е изд., доп. и перераб., демонстрационная версия. М.: 2010. – 173 с.
188. Михайлина, Н.А. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии / Н.А. Михайлина, Л.И. Подзорова, М.Н. Румянцева, Л.И. Шворнева, О.А. Овчинникова, С.В. Анисимова, И.Ю. Лебеденко, А.И. Лебеденко, В.И. Хван // Перспективные материалы. – 2010. – №3. – С. 44–48.
189. Промахов, В.В. Структурно-фазовые изменения в керамике ZrO_2 -MgO при термических воздействиях и её механические свойства: дис. ... канд. тех. наук 01.04.07 / Промахов Владимир Васильевич. – Томск, 2012. – С. 151.
190. Михайлов, О.В. Нязов Комп'ютерне моделювання напруг в керамічній голоці ендопротеза кульшового суглоба / О.В. Михайлов, Л.Н. Ткаченко, М.Б. Штерн, В.А. Дубок, В.В. Лашнева, Г.В. Гайко, В.М. Подгаецкий, Т.В. Низалов // Вісник ортопедії, травматології та протезування. – 2006. – №1. – С. 43–47.
191. Шевченко, А.В. Синтез и физико-химические свойства керамики из нанокристаллического порошка диоксида циркония / А.В. Шевченко, В.В. Лашнева, Е.В. Дудник, А.К. Рубан, Л.И. Подзорова // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2011. – Т.9, №4. – С. 881–893.
192. Кульков, С.Н. Структура и свойства нанокристаллических порошков ZrO_2 - Y_2O_3 / С.Н. Кульков, Е.В. Клевцова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2011. – №11/3. – С. 257–261.
193. Ekaterina V. Klevtsova Properties of the zirconia nanopowders synthesized by the chemical precipitation method after long-time keeping / Ekaterina V. Klevtsova, Sergey N. Kulkov // AIP Conference Proceedings 2051, 020124-1 – 020124-4, (2018).
194. Клевцова, Е.В. Влияние старения нанопорошков на свойства ZrO_2 керамики / Е.В. Клевцова, С.Н. Кульков // Тезисы докладов Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций». – Томск. – 2018. – С. 400-401.

195. Клевцова, Е.В. Влияние старения нанопорошков на свойства ZrO_2 керамики / Е.В. Клевцова, С.Н. Кульков // Тезисы докладов Международной конференции «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций». – Томск. – 2018. – С. 400-401.

Автор выражает признательность и благодарность своему научному руководителю – доктору физико-математических наук, профессору Сергею Николаевичу Кулькову за неоценимую помощь при обсуждении полученных результатов, терпеливое и чуткое руководство. Автор благодарит коллектив ЛФНФМ ИФПМ СО РАН за помощь при проведении исследований, постоянную поддержку и доброжелательное отношение.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ПРИМЕНЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 - Y_2O_3

В настоящее время на основе диоксида циркония разработаны различные классы материалов функционального, конструкционного, инструментального назначений.

Развитие технологий получения нанопорошков и керамик на их основе в промышленных масштабах постепенно расширяет возможности их применения в различных областях промышленности. В качестве примеров использования керамики на основе ZrO_2 - Y_2O_3 в разных отраслях можно привести:

- в машиностроении – режущие инструменты, фильтры и нанокompозитные материалы;
- в медицине – эндопротезы, скальпели, ингаляторы;
- в химической промышленности – носители катализаторов, сорбенты, краски;
- в энергетике – топливные элементы, ионные химические источники тока, мембраны для солнечных батарей, покрытия деталей турбин, пар трения [115].

Использование методов химического осаждения для синтеза порошков ZrO_2 - Y_2O_3 позволит значительно снизить себестоимость конечного продукта – изделия, что, в свою очередь, приведет к доступности использования керамических материалов практически во всех отраслях промышленности. Комбинации методов химического осаждения (в качестве основного метода) с другими химическими, физическими или механическими методами (в качестве дополняющих) позволят получать в процессе синтеза высококачественные нанопорошки сложного состава с требуемыми гомогенностью, морфологией частиц, однородным распределением частиц по размерам и прогнозируемым поведением при дальнейшем использовании для изготовления керамических материалов.

В течение долгого времени весьма перспективным и востребованным керамическим материалом является диоксида циркония. Прежде всего, он обладает высокими показателями механических свойств (предел прочности при

изгибе до 2,5 ГПа), которые сравнимы со свойствами специальных легированных сталей. Это обусловлено свойственным лишь немногим материалам эффектом так называемого «трансформационного упрочнения», которым обладает частично стабилизированный диоксид циркония. Наличие таких свойств предопределило использование циркониевой керамики в самых разных отраслях промышленности, при этом уровень использования будет в перспективе только увеличиваться [186].

Керамика на основе диоксида циркония отличается прочностью и особенно трещиностойкостью, высокой кислото- и коррозиостойкостью, износо- и термостойкостью, биосовместимостью.

Этот материал отличает также крайне низкий коэффициент трения с металлами и возможность получения очень высокой чистоты поверхности.

Нанокерамические материалы на основе диоксида циркония также способны поглощать и удерживать в поровом пространстве значительное количество активной жидкости. Предпринимаются попытки использования пористых керамических материалов на основе диоксида циркония для иммобилизации радиоактивных отходов.

При этом следует отметить, что создание новых образцов циркониевой керамики с улучшенными эксплуатационными свойствами связано с использованием нанодисперсных порошков. Деформация и предел прочности керамики, получаемой из нанокристаллических порошков, существенно превышает аналогичные значения для крупнокристаллических керамик с равноценными параметрами пористой структуры.

Стабилизированный диоксид циркония используют для производства: структурной керамики (подшипники, уплотнители, клапаны), износостойкой керамики (компоненты двигателей, мелющие тела), режущего инструмента и фильтров для удаления примесей в процессе производства металлических отливок, твердотельных топливных элементов (в качестве электролита), кислородных сенсоров (контроль выхлопа автомобильных двигателей, печей и

газовых котлов), катализаторов (промышленных и фильтров-нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей, содержащих также добавки оксида церия) и т.д.

Наиболее распространенным практическим использованием материалов системы $ZrO_2-Y_2O_3$ являются изделия медицинского назначения.

Керамический материал на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, используется в качестве перспективного материала в реставрационной стоматологии. Это обусловлено, во-первых, высокой степенью чистоты материала, во-вторых, необходимостью получать материал с высокими прочностными характеристиками, и, в-третьих, снижением влияния эффекта низкотемпературного «старения» Y-TZP керамики, проявляющегося в виде нестабильности механических параметров [187].

Материалы на основе диоксида циркония широко используют в травматологии и ортопедии при тотальном эндопротезировании тазобедренного сустава в качестве головки (шарового элемента) эндопротеза. По сравнению с оксидно-алюминиевой керамикой, керамика на основе ZrO_2 отличается более высокими значениями прочности и трещиностойкости [188], что особенно важно для керамических головок эндопротезов, которые, в большинстве случаев, фиксируются на ножке эндопротеза за счет тугий конусной посадки, вследствие чего в головке создаются значительные растягивающие напряжения [189]. Кроме того, керамика на основе ZrO_2 характеризуется более тонкой микроструктурой и более гладкой поверхностью, чем керамика на основе Al_2O_3 , что гарантируют значительное снижение трения и уменьшение количества продуктов износа и размеров частиц износа. Это, в свою очередь, является залогом повышения надежности и эффективности операций эндопротезирования [190].

Определить области применения порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных с применением ультразвукового диспергирования, возможно, сравнив их основные характеристики с характеристиками порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных основными российскими и зарубежными производителями (таблица 5.1).

Порошок $ZrO_2-Y_2O_3$, полученный в соответствии с предложенным в данной работе способом синтеза, характеризуется высокой удельной поверхностью и

маленьким размером частиц ~10-12 нм. Насыпная плотность этого порошка ниже, чем для порошков других производителей. Это может как положительно сказываться на свойствах материалов и изделиях из него, так и отрицательно. Положительное влияние заключается в возможности исключать введения дополнительных порообразующих добавок при синтезе пористой керамики. Отрицательное влияние может заключаться в снижении прочностных характеристик керамики на основе этого порошка. Однако, как показали исследования в данной работе, несмотря на более низкие прочностные характеристики керамических материалов на основе порошка $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированного методом обратного осаждения с применением ультразвуковой обработки, они являются стабильными при высоких температурах. Это может определить конкретные области их применения. Такие керамические материалы могут эксплуатироваться при высоких рабочих температурах, например, в качестве датчиков термодинамической активности кислорода, работающих в жидкометаллическом теплоносителе (Pb, Pb-Bi), применяемых в атомной промышленности (технические характеристики: рабочая температура – 350-600°C, ресурс работы – более 4000 ч).

Особенностью, установленной в рамках диссертационной работы, явился тот факт, что естественное старение порошков диоксида циркония, полученных запатентованным способом, не приводит к деградации свойств, закладываемых в процессе осаждения, это определяет их дальнейшее практическое применение. В свою очередь, керамика на основе состаренных порошков характеризуется высокими механическими свойствами.

На основании исследований, проведенных в настоящей работе и полученного комплекса данных устанавливающих связь «состав–структура–свойства» для порошкового материала $ZrO_2-Y_2O_3$, можно управлять структурой и свойствами керамического материала на их основе.

В таблице 5.1 приведены некоторые свойства порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных методом обратного осаждения, различных производителей.

Таблица 5.1. Свойства порошков $ZrO_2-Y_2O_3$

	морфология	$S_{уд.}$, м ² /г	d, нм	ρ , г/см ³
ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 (полученный в данной работе)	сферические агломераты	77	12	4.96
ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 после старения (полученный в данной работе)	рыхлые агломераты сферической формы	90	9	5.46
ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 , Tosoh (Япония)	гранулы	16	60	6.05
ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 , ВГМК, Украина	агломераты нерегулярной формы	10–12	45	5.98
ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 , ЧМЗ, г.Глазов	агломераты нерегулярной формы	7–8	42	5.98
ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 , ОНПП «Технология», г.Обнинск	агломераты нерегулярной формы	5–7	42	5.98