

Макарова Екатерина Николаевна

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ,
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДАМИ
ИТТРИЯ, ЦЕРИЯ И АЛЮМИНИЯ**

Специальность

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь - 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Анциферова Ирина Владимировна

Официальные оппоненты: **Костиков Валерий Иванович**
доктор технических наук, профессор,
член-корреспондент РАН,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»,
кафедра «Порошковой металлургии
и функциональных покрытий», профессор

Журавлев Виктор Дмитриевич
доктор химических наук, старший научный
сотрудник, Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
«Институт химии твердого тела Уральского
отделения Российской академии наук»,
лаборатория «Химии соединений редкоземель-
ных элементов», заведующий

Ведущая организация: Научно-технический центр «Бакор»,
г. Щербинка, Московская обл.

Защита состоится «26» декабря 2016 г. в 12.30 на заседании диссертационного совета Д 212.188.10 на базе ФГБОУ ВО «Пермского национального исследовательского политехнического университета» по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 423б.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (<http://pstu.ru>).

Автореферат разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

Е.В. Матыгуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Нанокерамические материалы на основе диоксида циркония обладают уникальным комплексом физико-механических свойств, благодаря эффекту трансформационного упрочнения, а также низкому коэффициенту трения, химической стойкости и биоинертности. Они находят применение в различных областях техники в качестве конструкционных и функциональных материалов. Отсутствие реакций с живым организмом позволяет применять биоинертную керамику на основе ZrO_2 в качестве замены пар трения тазобедренных суставов и цельнокерамических конструкций в ортопедической стоматологии. Для этих целей в основном применяется диоксид циркония, стабилизированный 3 мол. % Y_2O_3 (3Y-TZP). Однако для данного состава характерна низкотемпературная деградация во влажной среде, которая заключается в нежелательном фазовом переходе метастабильного тетрагонального ZrO_2 (Т) в моноклинную модификацию (М), приводящая к ухудшению механических свойств и сокращению срока эксплуатации изделия. Увеличить вязкость разрушения керамических материалов на основе ZrO_2 можно путем изменения напряженного состояния матрицы при введении частиц $\alpha-Al_2O_3$. Кроме того, добавка Al_2O_3 тормозит низкотемпературную деградацию материала состава ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 .

По мере того, как керамика на основе данных систем все чаще находит применение, возникает необходимость оценить их воздействие на человека и биологические организмы. У разработанных наноразмерных порошков должны быть исследованы и изучены токсические свойства, поскольку неизвестно, насколько может быть опасен производимый материал, созданный из наноразмерных частиц, который обычно является безопасным в макроразмере. Установление корреляций между стабильностью дисперсий синтезированных нанопорошков и их коллоидно-химическими свойствами позволит лучше понять закономерности стабилизации дисперсий дисперсантами различной природы и выработать практические рекомендации для приготовления биосовместимых водных дисперсий нанопорошков системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3 , подходящих для токсикологических испытаний новых керамических материалов.

Степень разработанности темы. В отечественной и зарубежной литературе содержится достаточно полные сведения о методах получения и свойствах керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, церия и алюминия (Шевченко А.В., Лашнева В.В., Кульметьева В.Б., С.В., Chevalier J., Zhang H.B., Li J.F., Palmero P. и др.). До сих пор открыт вопрос о выборе химического состава для получения керамики на основе диоксида циркония с высокими прочностными характеристиками, устойчивой к низкотемпературной деградации в водной среде и удовлетворяющей по цвету, светопрозрачности и естественности получаемого керамического материала. Основные коллоидно-химические характеристики, агрегативная устойчивость, стабилизация дисперсий порошков с таким сложным составом не изучены.

Цель настоящей работы — изучение влияния малых добавок оксида алюминия на характеристики, фазовый состав, процессы уплотнения нанопорошка системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 синтезированного методом химического осаждения из неорганических прекурсоров с применением золь-гель-технологии, и керамических материалов на его основе.

Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

- подобрать оптимальный состав для получения наноразмерных порошков при помощи метода химического осаждения из неорганических прекурсоров с применением золь-гель-технологии на основе диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 и CeO_2 с различным содержанием Al_2O_3 ;

- получить комплекс данных об основных коллоидно-химических свойствах синтезированных наноразмерных порошков, исследовать агрегативную устойчивость дисперсий синтезированных порошков для токсикологических исследований;
- изучить влияние введения добавок оксида алюминия на тепловые эффекты и фазовый состав при нагреве;
- исследовать влияние режимов спекания на фазовый состав, размер зерна и микроструктуру керамики на основе синтезированных порошков;
- получить опытные образцы изделий из разработанных биологически инертных керамических материалов.

Научная новизна заключается в следующем:

- подобран оптимальный состав композиции для получения керамического материала на основе наноразмерных порошков диоксида циркония, стабилизированного 2 мол. % Y_2O_3 , 4 мол. % CeO_2 и 1 и 3 мас. % Al_2O_3 , устойчивый к низкотемпературной деградации в водной среде;
- впервые проведены исследования влияния значения pH дисперсионной среды на растворимость частиц нанопорошков сложного состава ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3 , установлено, что в области значений pH от 6 до 7 дисперсии наиболее устойчивы к агрегации. Обнаружено, что часть сложного комплекса, которая содержит оксид иттрия, реагирует с водой с образованием твердых растворов, но в кислой среде ($pH < 6$) взаимодействие с водой приводит к «вымыванию» ионов иттрия, а точнее - растворению осадка оксигидроксида иттрия и переход ионов Y^{3+} в супернатант;
- определены зависимости процесса консолидации композиционного материала на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и церия от концентрации оксида алюминия, и параметров термической обработки. Отмечено, что введение оксида алюминия приводит к небольшому увеличению пористости керамики и уменьшению среднего размера зерна с 112 ± 12 до 90 ± 8 нм для керамики с 1 мас.% и до 83 ± 8 нм для керамики с 3 мас.% Al_2O_3 .

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что получены новые керамические материалы на основе синтезированного нанокристаллического порошка с повышенной устойчивостью к низкотемпературной деградации в водной среде, которые могут быть использованы для изготовления цельнокерамических конструкций в ортопедической стоматологии.

Разработана методика пробоподготовки порошков для изучения размера частиц методом дифференциальной высокоскоростной седиментации, заключающаяся в предварительной выдержке пробы порошка в этаноле и последующей обработке ультразвуком, позволяющая разбивать агломераты наночастиц, тем самым уменьшить их размер до размера отдельной частицы.

Проведены исследования основных коллоидно-химических характеристик дисперсий синтезированных нанопорошков, такие как точка нулевого заряда, влияние pH дисперсионной среды, концентрации дисперсной фазы и добавок электролитов на агрегативную устойчивость. Изучен тип агломерационного поведения частиц синтезированных нанопорошков в дисперсии, гидродинамический размер и ζ -потенциал. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации процесса шликерного формования, используемого для получения керамических изделий сложной формы, а также для создания единой методики изучения токсичности производимых нанопорошков в целях повышения безопасности по их применению.

Методология и методы исследования. При выполнении диссертационного исследования были применены экспериментальные методы анализа физико-химических харак-

теристик и микроструктуры композиционных керамических материалов. Используемые методики отвечают современным методам материаловедения и опираются на отечественные и международные стандарты.

На защиту выносятся:

- методика получения керамических материалов на основе наноразмерных порошков, полученных методом химического осаждения из неорганических прекурсоров с применением золь-гель-технологии;
- результаты комплексного исследования основных коллоидно-химических характеристик дисперсий синтезированных нанопорошков, таких как точка нулевого заряда, гидродинамический размер и ζ -потенциал;
- закономерности влияния pH дисперсионной среды, концентрации дисперсной фазы и добавок электролитов на агрегативную устойчивость дисперсий;
- результаты исследования растворимости частиц синтезированных порошков в водной среде после мембранной фильтрации и центрифугации при различном pH дисперсионной среды;
- результаты исследования влияния температуры спекания и содержания оксида алюминия на микроструктуру и размер зерна получаемого керамического материала и его основные эксплуатационные характеристики.

Степень достоверности результатов обеспечена использованием современных средств исследования структуры и свойств материалов, сочетанием различных исследовательских методик, воспроизводимостью и статистической обработкой данных.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на научных семинарах и конференциях: Всероссийской молодежной научной конференции «Инновации в материаловедении», ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН (Москва, 2013); Национальной конференции (с международным участием), школе молодых ученых «Высокотемпературная химия оксидных наносистем», ИХС РАН (Санкт-Петербург, 2013); Национальной научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении», ПНИПУ (Пермь, 2013); II Международной научной конференции «Фундаментальная наука и технология – перспективные разработки», Научно-издательский центр «Академический» (Москва, 2013); Международной научной конференции «Инновационные процессы в исследовательской и образовательной деятельности», ПНИПУ (Пермь, 2014); X Международной научно-практической конференции «Эффективные инструменты современных наук — 2014», Пражский университет экономики (Прага, 2014); The International Conference «Social Sciences & Medical Innovations», Томский государственный университет (Томск, 2014); I Международном научном конгрессе «Фундаментальные и прикладные научные исследования в странах Европы, Америки, Азии и Африки», Международное агентство по развитию культуры, образования и науки (IADCES) при поддержке Колумбийского университета (Нью-Йорк, 2014); NanoDefine Workshop: Different analytical methods for reliably identify, characterize and quantify nanomaterials, Венский университет (Вена, 2015); 10th International Conference on the Environmental Effects of Nanoparticles and Nanomaterials, Венский университет, (Вена, 2015); Научно-практической конференции «Прикладные аспекты химической физики», ФКП «Алексинский химический комбинат» (Алексин, 2015).

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 2 статьях в зарубежных изданиях, входящих в базу данных Scopus; 3 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в ВАК РФ; в 2 монографиях; 3 статьях в журналах, входящих в базу данных РИНЦ; в 6 тезисах докладов всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора заключается в проведении основных описанных в работе экспериментальных и теоретических исследований, анализе, обработке и интерпретации полученных данных и их оформлении в виде научных публикаций. Постановка задач исследования, определение способов их решения и обсуждение всех полученных результатов происходили при непосредственном участии автора.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, основных выводов и списка цитируемой литературы из 148 наименований. Работа представлена на 135 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц и 72 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, выделены основные положения выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор литературных данных по физико-химическим характеристикам керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, церия и алюминия. Описаны механические характеристики керамического материала, позволяющие использовать керамику данного состава в качестве материала для биомедицинского назначения. Описан механизм трансформационного упрочнения керамики, который достигается путем легирования стабилизированного диоксида циркония оксидом алюминия. Рассмотрены причины возникновения низкотемпературной деградации керамики в присутствии водной среды и пути решения данной проблемы при помощи подбора оптимального состава и количества стабилизирующих добавок. Описаны физико-химические факторы определяющие опасность нанопорошков, предназначенных для биомедицинского назначения. Описаны причины возникновения агломерации наночастиц порошков, диспергированных в водной среде. Рассмотрены способы стабилизации дисперсий наночастиц порошков различными методами.

Во второй главе на основании данных литературного обзора сформулированы цели и задачи исследования. Дана характеристика использованных для экспериментальных исследований материалов, методики экспериментальной работы и использованные методы исследований.

Синтез порошков осуществляли методом обратного осаждения, используя в качестве исходных реагентов оксихлорид циркония (VI) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ТУ 6-09-3677-74), нитрат иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ТУ 6-09-4676-83), нитрат церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ТУ 6-09-4084), нитрат алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ГОСТ 3757-75) и 25% водный раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ (ГОСТ 3760-79). Все реактивы квалификации «х.ч.». Для растворов на основе солей иттрия и церия в качестве растворителя использовали этиловый спирт (ГОСТ 55878-2013). Для исследования коллоидно-химических характеристик дисперсий синтезированных порошков также применялись водный раствор аммиака NH_4OH (ГОСТ 24147-80), соляная кислота HCl (ГОСТ 3118-77), хлорид калия KCl (ГОСТ 4234), кальция нитрат $Ca(NO_3)_2$ (ГОСТ 4142-77), натрий-карбоксиметилцеллюлоза Na-СМС (Sigma-aldrich) и бычий сывороточный альбумин БСА (Sigma-aldrich). Все реактивы квалификации «х.ч.».

Свежеприготовленные 0,5 М растворы солей гомогенизировали на магнитной мешалке при комнатной температуре и фильтровали. Синтез проводили при комнатной температуре, добавляя в водный раствор аммиака капельным путем растворы солей при быстром перемешивании. Полученные гелеобразные осадки отмывали от маточного раствора дистиллированной водой. Для отделения осадка использовали вакуумную фильтра-

цию. После каждого цикла промывки порошок подвергали обработке ультразвуком для разрыва цепей агломератов порошка в суспензии. В конце хорошо промытый порошок обрабатывали этиловым спиртом и сушили в потоке теплого воздуха. После сушки и отжига порошки подвергали измельчению в мельнице планетарного типа «Санд» в течение 1 ч при скорости вращения 160 об/мин в среде этилового спирта. Соотношение масс порошка, мелющих тел и этилового спирта составляло 1:2:1. Высушенные порошки отжигали на воздухе при температуре 500°C с изотермической выдержкой 2 ч. Содержание оксида алюминия в шихте варьировали от 0 до 3 мас. %.

Прессование образцов осуществляли методом холодного одноосного прессования на ручном гидравлическом прессе «Karl Zeiss Jena» при давлении прессования 200 МПа. В качестве временной технологической связки использовали 4% водный раствор поливинилового спирта марки ПВС 7/2 (ГОСТ 10779-69) в количестве 10% от массы порошка. Спекание образцов производили на воздухе в электропечи ВТП - 0,6 в интервале температур от 1350 до 1500 °C. Изотермическая выдержка составляла 3 ч. Кажущуюся плотность прессовок определяли по измерениям массы и геометрических размеров, спеченных образцов гидростатическим методом по ГОСТ 2409 – 2914, погрешность метода не превышает 0.1 %.

Фазовый состав изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker, Германия). Спектры получали при длине волны излучающего лазера 532 нм. Соотношение интенсивностей определяли по соотношению абсолютных интенсивностей пиков на КР- спектрах. Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulic-Paulic-Erdey до температуры 1000°C со скоростью нагревания 5°C/мин. Рентгенофазный анализ в научно-исследовательской работе проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 Shimadzu в Cu α - излучении при следующих параметрах съемки: U=30 кВ, I=30 мА. Интервал съемки 2 θ : 10-100°, шаг 0,02°, выдержка на каждом шаге 1с. Обработку дифрактограмм осуществляли с использованием пакета программ для сбора и обработки данных Shimadzu XRD-6000/7000 V5.21, Rietveld analysis program V 2.01.

Распределение по размерам и степень агломерации порошков определяли методами: лазерной дифракции на лазерном анализаторе размера частиц Analyzette 22 NanoTec (Fritsch, Германия) по ГОСТ 8.777-2011, погрешность измерений 10%; седиментации на высокоскоростной дисковой центрифуге CPS Disc Centrifuge 24000 (CPS Instrument Inc., США) по ГОСТ 22662, погрешность измерений не более 3%. Также размер частиц исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Ultra 55+ (Carl Zeiss, Германия) по ГОСТ 23402-78, погрешность метода не превышает 2 %.

Исследование основных коллоидно-химических характеристик дисперсий синтезированных порошков проводили методом оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICP-OES «Optima 5300DV» (The Perkin Elmer, США) и методом динамического рассеяния света на анализаторе размера и ζ -потенциала частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Inc, Великобритания) в соответствии с OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 4.

Морфологию частиц и микроструктуру образцов после спекания на предварительно протравленных шлифах изучали на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе ULTRA 55 (Carl Zeiss, Германия) с применением энергодисперсионного спектрометра Inca Energy 450+ (Oxford Instruments Co) и многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе «ФемтоСкан» (ООО «Центр Перспективных Технологий», Россия). Испытания на твердость (HV) и трещиностойкость (K_{IC}^*) проводили мето-

дом индентирования полированной поверхности пирамидой Виккерса на твердомере ТП-7Р-1 при нагрузке 98,1–196,1 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76. Для более точного определения характерных размеров отпечатка делали 7 уколов индентором. Длину диагоналей отпечатка и трещин, формирующихся в его углах, измеряли на оптическом микроскопе NEOPHOT-32, погрешность измерений 10%.

Испытания на химическую стойкость проводили по ISO 6872-2008 «Dentistry – Ceramic materials» в 4%-м растворе уксусной кислоты, которую оценивали по изменению массы образцов после выдержки в растворе при температуре 80°C в течение 16 часов. Испытания керамики на устойчивость к «старению» проводили по ISO 13356-2008 «Implants for surgery — Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)», подвергая образцы воздействию пара при температуре $134 \pm 2^\circ\text{C}$ и давлении 0,2 МПа в течение 5 часов в автоклаве.

Третья глава посвящена синтезу нанокристаллического порошка методом химического осаждения из неорганических прекурсоров с применением золь-гель технологии на основе диоксида циркония, стабилизированного 2 мол.% Y_2O_3 и 4 мол.% CeO_2 с различным содержанием Al_2O_3 (1 и 3%) и исследованию их физико-химических характеристик.

По данным **дифференциального термического анализа** вне зависимости от содержания оксида алюминия для полученных порошков характерно наличие на кривой ДТА одного эндотермического эффекта с максимумом при температуре 130-150°C, связанного с удалением адсорбированной и структурно-связанной воды, при этом происходит

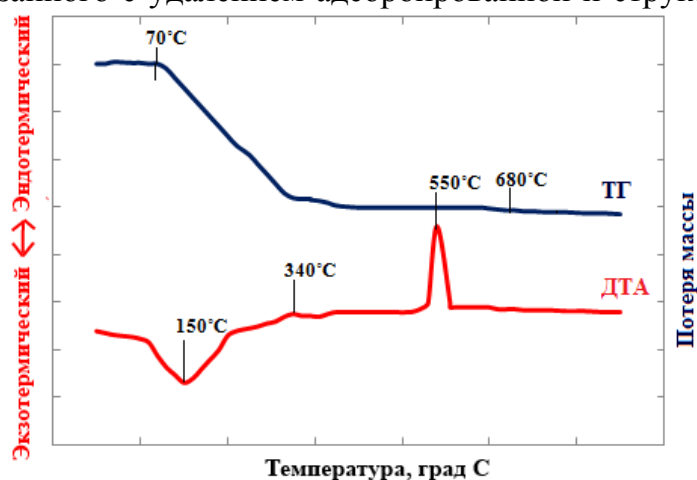


Рисунок 1 – Дериватограмма нанопорошка системы $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2\text{+}3 \text{ мас.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$: ТГ – кривая потери массы; ДТА – кривая дифференциально-термического анализа

резкое сокращение массы (рис. 1). При дальнейшем нагреве наблюдается два экзотермических эффекта, обусловленных кристаллизацией диоксида циркония ZrO_2 из гидроксида $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Первый экзоэффект небольшой с максимумом при температуре 335-340°C, второй пик узкий большей интенсивности. Процесс кристаллизации идет в 2 этапа: сначала образуется несовершенная кристаллическая структура ZrO_2 , затем с увеличением температуры отжига степень кристалличности растет. Установлено, что введение Al_2O_3 приводит к смещению максимума второго экзотермического эффекта в область высоких температур с 440°C для порошка без Al_2O_3 до 550°C для порошка с 3% Al_2O_3 . Общая потеря веса составляет от 22 до 30% в зависимости от содержания Al_2O_3 .

По данным **спектроскопии комбинационного рассеяния света порошков**, прокаленных при температуре 500 и 800°C в течение 1 ч., следует, что все пики КР-спектров соответствуют тетрагональной модификации оксида циркония. Введение добавки оксида алюминия не изменяет набор пиков. Исходя из полученных данных, можно отметить, что после отжига при температуре 500°C максимумы рамановских спектров менее выражены, чем после отжига при 800°C, что связано с несовершенством кристаллической структуры порошков.

Анализируя данные **микроструктурного анализа образцов порошка после термической обработки** при 500 и 800 °С (рис. 2), можно заметить, что после синтеза полученные порошки состояли преимущественно из агломератов. На рис. 2, *а* показано внутреннее строение агломерата порошка без добавления Al_2O_3 после отжига при 800 °С. Агломерат имеет пористую рыхлую структуру, состоящую из небольших агрегатов сферических частиц, размер которых не превышает 40 нм. На рис. 2, *б, в* показана микроструктура порошка с добавкой оксида алюминия при температуре отжига 500 и 800 °С соответственно. При термической обработке при температуре 500 °С введение оксида алюминия приводит к формированию более плотной структуры агломератов, в которой агрегаты состоят из большего числа частиц и более сильно связаны между собой (рис. 2, *б*). С повышением температуры отжига до 800 °С происходит дальнейшее уплотнение структуры агломерата, при разрушении которого поверхность имеет характер скола (рис. 2, *в*).

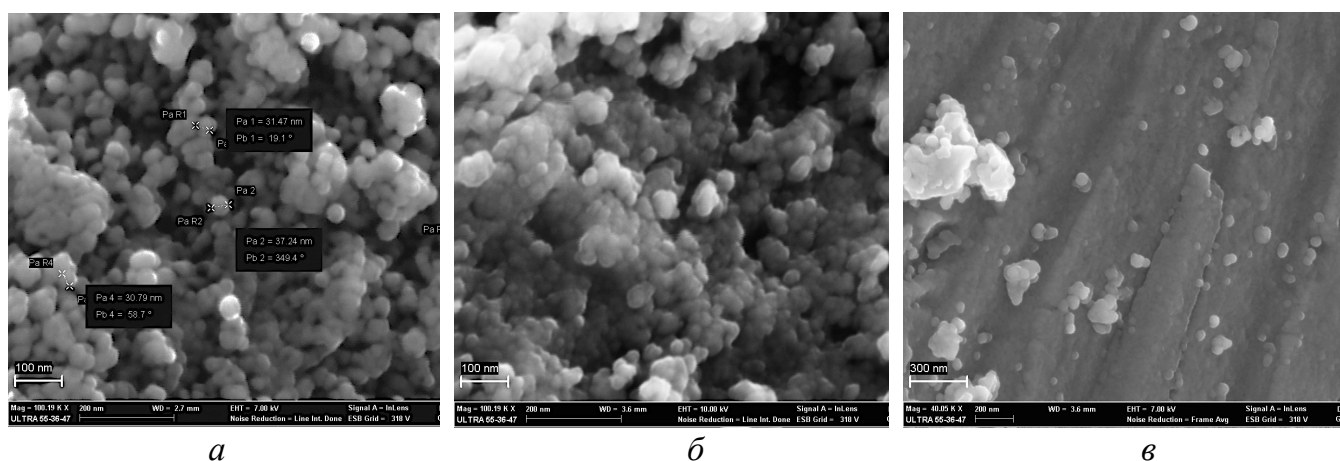


Рисунок 2 – СЭМ-изображение порошка системы $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2$ с разным содержанием Al_2O_3 после отжига: *а* – 0% Al_2O_3 , $T_{\text{терм}} = 800$ °С; *б* – 1% Al_2O_3 , $T_{\text{терм}} = 500$ °С; *в* – 3% Al_2O_3 , $T_{\text{терм}} = 800$ °С

Проведено измерение **гранулометрического состава** агломератов $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2\text{-}3$ мас.% Al_2O_3 методом высокоскоростной седиментации. Полученные данные о распределении по размерам без выдержки и после выдержки в среде этилового спирта в течение 4 и 26 часов и после ультразвуковой обработки приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние дополнительной ультразвуковой обработки на размеры частиц порошка $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2$

Диапазон измерения, нм	Время выдержки, ч					
	$\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2$			$\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2\text{+}3\text{мас.}\%\text{Al}_2\text{O}_3$		
	0	4	26	0	4	26
1200–850	28,37	0	0	0	0	0
850–420	58,63	36,78	4,72	0	13,20	1,68
420–100	10,55	37,21	58,66	83,24	9,26	21,30
100–50	2,45	26,01	36,62	16,76	77,54	77,02
Медиана, нм	543	103	95	132	58	34

Экспериментальные данные показали, что введение оксида алюминия приводит к уменьшению среднего размера частиц с 95 до 34 нм (после предварительной выдержки в этаноле и последующей ультразвуковой обработки). При добавке 3 мас.% оксида алюминия фракция частиц в нанометровом диапазоне увеличивается с 36 до 77%. Исходя из данных, представленных в табл. 1, можно утверждать, что выдержка порошка в среде

этилового спирта приводит к ослаблению связей между частицами. Этанол обладает высокими кавитационными свойствами для обеспечения максимальной производительности диспергирования, следовательно агломераты легче разбиваются при ультразвуковой обработке.

Изучены основные **коллоидно-химические характеристики** дисперсий синтезированных порошков, диспергированных в дистиллированной воде и в растворах Na-КМЦ с разной концентрацией. На рис. 3 представлены результаты потенциометрического титрования: зависимость ζ -потенциала от pH среды в дисперсиях с концентрацией порошка 0,5 г/л.

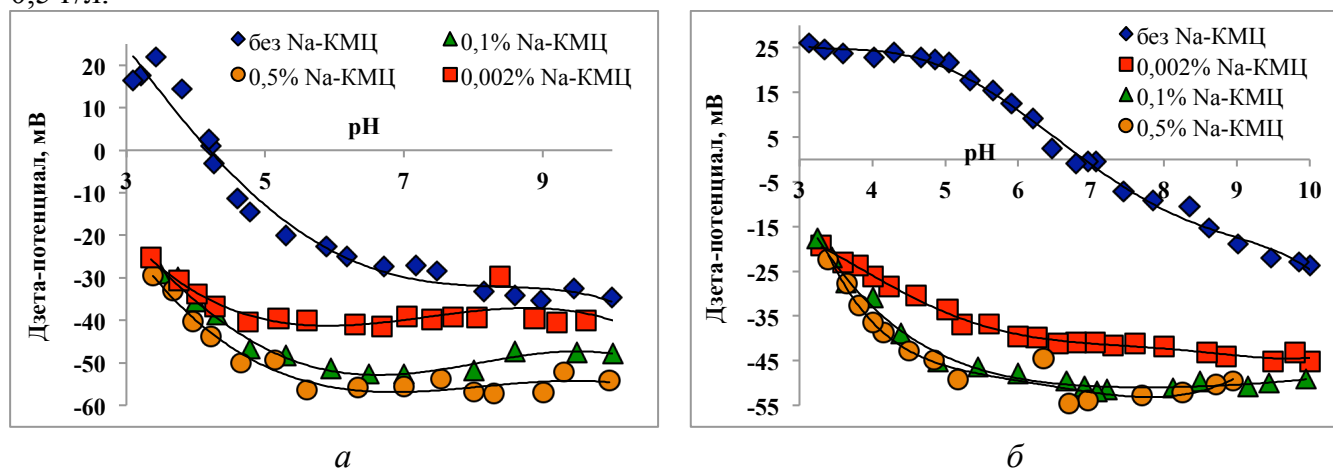


Рисунок 3 – Потенциометрическое титрование дисперсии нанопорошков систем:
***a* – $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2$; *б* – $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2\text{-}3$ мас.% Al_2O_3**

Полученные данные дают возможность понять, в какой области pH следует работать для получения наиболее стабильных дисперсий. Когда pH среды далёк от ИЭТ, абсолютное значение ζ -потенциала растёт, электростатическая сила отталкивания в этом случае преобладает над силой Ван-дер-Ваальса и препятствует агломерации. При приближении pH среды к ИЭТ сила отталкивания ослабевает из-за низкого электростатического заряда, а гидродинамический размер растёт. Эти условия благоприятны для формирования крупных агломератов, которые осаждаются из раствора в кратчайший срок под действием гравитационных сил. Доказано, что добавка 3 мас.% Al_2O_3 влияет на такие параметры, как ζ -потенциал, изоэлектрическую точку и точку нулевого заряда, и необходимо учитывать эти результаты при стабилизации дисперсии как электростатическим, так и пространственными методами. В случае с небольшой добавкой оксида алюминия (3 мас.%) образующийся при диссоциации ион алюминия не только принимает участие в образовании коллоидов гидроксидов, но и активно действует в процессе обменной адсорбции катионов, вытесняя из диффузионного слоя менее активные катионы. В результате меняются физико-химические свойства всей системы, что самое важное, изменяется pH изоэлектрической точки. Так, в системе без добавки оксида алюминия значение ИЭТ лежит в области pH 4,2 (рис. 3, *a*). Для системы с добавкой 3% оксида алюминия новые значения ИЭТ при pH 7 (рис.3, *б*).

Сравнивая полученные результаты **исследования пространственной стабилизации водных дисперсий** синтезированных порошков, стабилизированных при помощи Na-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) и бычьего сывороточного альбумина (БСА), можно утверждать, что Na-КМЦ дает относительно стабильную дисперсию (около 25 % от общего теоретически ожидаемого количества частиц) на протяжении всего эксперимента (в течение 6 часов). Белки не могут полностью стабилизировать данные дисперсионные системы. Уже в первые часы частицы в дисперсии агломерируют и осаждаются, следовательно, дисперсия не является стабильной.

Одним из видов получения стабильной дисперсии является **электростатическая стабилизация** дисперсионных систем при помощи электролитов. На рис. 4 представлены результаты исследования изменения степени стабильности дисперсий в зависимости от концентрации электролита. На обоих графиках видно, что изменение концентрации электролита не влияет на стабильность дисперсионных систем. Характер кривых идентичен в системе как без добавки, так и с добавкой оксида алюминия. Максимальная степень стабильности дисперсии – примерно 20 % от теоретически ожидаемого количества частиц – и наблюдается только в самом начале эксперимента (0 часов). После прохождения первого часа ожидания частицы начинают агломерировать и осаждаться. После этого с каждым часом количество взвешенных частиц в дисперсии снижается и к концу эксперимента достигает примерно 5 % от общего теоретически ожидаемого количества.

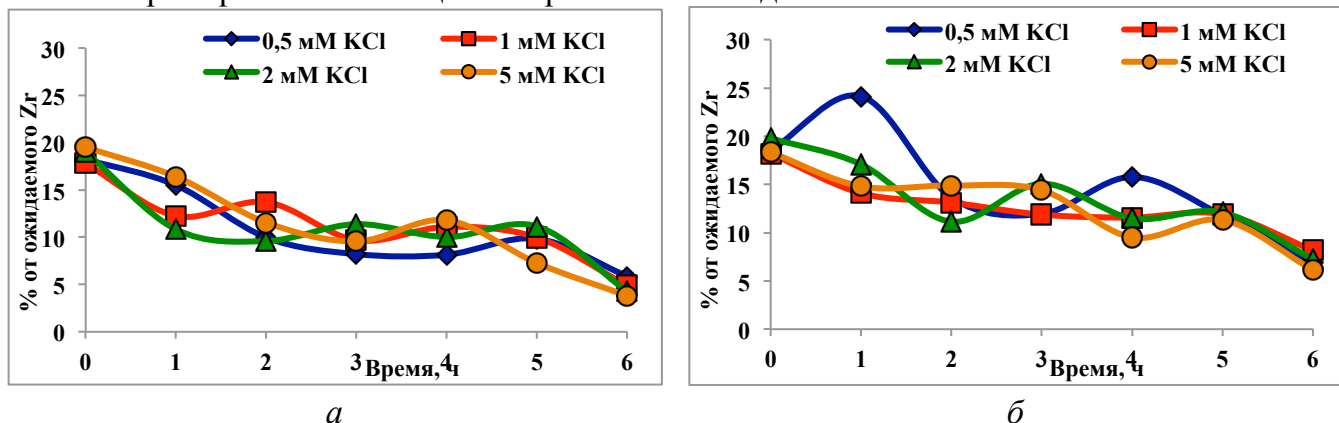


Рисунок 4 – Изучение степени стабильности дисперсий наноразмерных порошков в зависимости от количества электролита:

а – система $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$; *б* – система $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-3\%Al_2O_3$

Для выявления области величин pH, в которой дисперсии синтезированных порошков сохраняют агрегативную устойчивость, было проведено исследование **влияния значения pH дисперсионной среды на растворимость частиц** изучаемых синтезированных порошков после мембранной фильтрации и центрифугации.

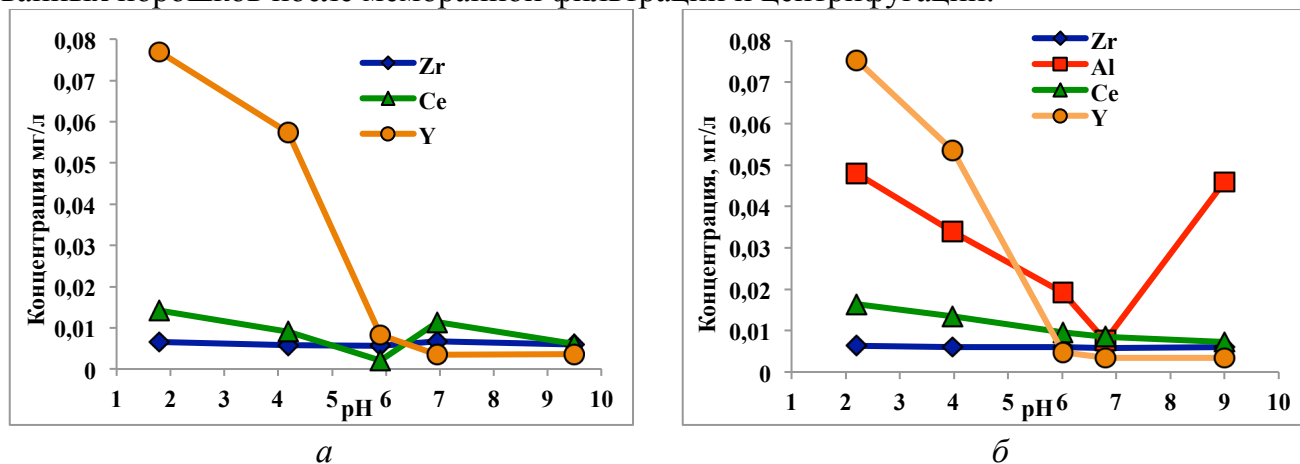


Рисунок 5 – Графики концентрации химических элементов, содержащихся в коллоидном растворе в зависимости от pH:

а – дисперсия наноразмерного порошка системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$;

б – дисперсия наноразмерного порошка системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-3\%Al_2O_3$

При исследовании растворимости порошков в водной среде (рис.5) было установлено, что для порошка без добавки оксида алюминия и с добавкой 3мас. % оксида алюминия, в области значений pH от 6 до 9-9,5 наблюдается плато, соответствующее агрега-

тивной устойчивости гидрозоля оксигидроксида иттрия. Частицы гидрозоля оксигидроксида иттрия коагулируют при pH более 7. При pH менее 6 происходит постепенное увеличение концентрации ионов иттрия в исследуемой дисперсии, что вызвано постепенным растворением частиц дисперсионной фазы гидрозоля оксигидроксида иттрия и при достижении pH около 2 образуется истинный раствор (рис. 5, а и б). При исследовании растворимости порошков в водной среде было установлено, что для порошка с добавкой 3 мас.% оксида алюминия (рис. 5, б) минимальная концентрация ионов алюминия лежит в области pH 7. В области кислого pH вместо гидроксида алюминия образуются его основные растворимые соли, а при щелочном pH амфотерный гидроксид алюминия растворяется из-за образования алюминатов.

Четвертая глава посвящена получению компактного керамического материала на основе синтезированных порошков и исследованию его структуры и свойств. Были проведены исследования по **оптимизации режима спекания керамики** на основе синтезированных нанокристаллических порошков. При всех температурах спекания образцы без добавки оксида алюминия имели наибольшую плотность. Минимальную остаточную пористость 1,3 % образцы имели после спекания при температуре 1400 °С. Введение оксида алюминия привело к увеличению пористости керамики, особенно это заметно при температуре 1350 °С. При дальнейшем повышении температуры спекания образцы с 1 и 3 мас.% Al_2O_3 имели практически равную пористость. Максимального значения кажущаяся плотность керамики с добавками оксида алюминия достигала после спекания при 1400 °С. Остаточная пористость составляла 4,5 % – у образцов с 1 % Al_2O_3 и 6,2 % – у образцов с 3 % Al_2O_3 . Увеличение температуры спекания до 1500 °С привело к росту пористости керамики вне зависимости от содержания оксида алюминия.

По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света **фазовый состав** образцов после спекания вне зависимости от температуры состоит в основном из диоксида циркония тетрагональной модификации. Положение пиков, относящихся к ZrO_2 , стабилизированному Y_2O_3 , и ZrO_2 , стабилизированному CeO_2 . В керамике, содержащей оксид алюминия, отмечено наличие слабого пика при волновом числе 419 см^{-1} , который относится к $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и является максимальным по интенсивности.

Изучено **влияние температуры спекания на микроструктуру керамики и размер зерна**. На рис. 6 представлена зависимость среднего размера зерна керамики состава $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2$ после спекания от содержания оксида алюминия. По данным микроструктурного анализа, проведенного методом сканирующей зондовой микроскопии установлено, что добавка оксида алюминия уменьшает средний размер зерна керамики, особенно при введении 3 мас. % Al_2O_3 (рис. 6). Так, после спекания при 1400 °С средний размер зерна керамики без оксида алюминия составил $112\pm 12\text{ нм}$, а

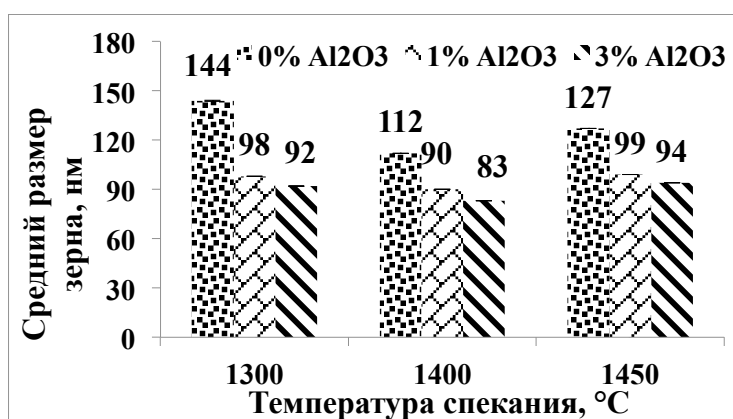
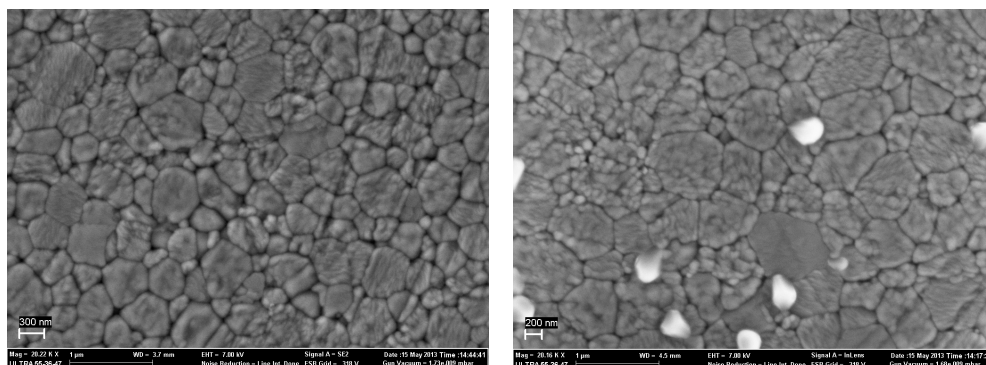
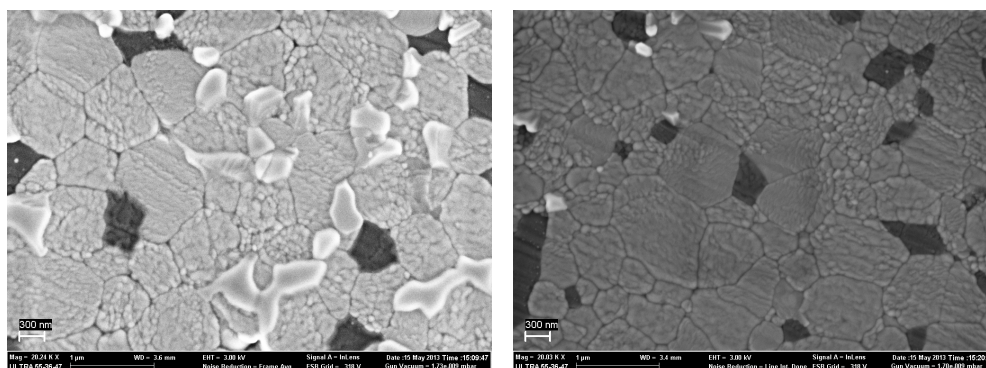


Рисунок 6 – Влияние температуры спекания и оксида алюминия на средний размер зерна керамики состава $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2$

керамики с 3 мас. % Al_2O_3 – $83\pm 8\text{ нм}$. Минимальный размер зерна имеет керамика, полученная при температуре спекания 1400 °С. Введение оксида алюминия уменьшает средний размер зерна вне зависимости от температуры спекания.

Микроструктурный анализ данных образцов, проведенный на автоэмиссионном растровом микроскопе ULRA 55, показал, что структура керамики после спекания наследует агломератное строение порошка (рис. 7).

*a**б**в**г*

**Рисунок 7 –
СЭМ-изображение
микроструктуры
керамики
 $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$
после спекания:**

a – 0% Al_2O_3 ,
 $T_{\text{спек}} = 1400^\circ\text{C}$;

б – 0% Al_2O_3 ,
 $T_{\text{спек}} = 1450^\circ\text{C}$;

в – 1 мас.% Al_2O_3 ,
 $T_{\text{спек}} = 1400^\circ\text{C}$;

г – 3 мас.% Al_2O_3 ,
 $T_{\text{спек}} = 1400^\circ\text{C}$

Установлено, что оксид алюминия оказывает влияние на фазообразование керамики системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$. Если после спекания при 1400°C структура керамики состоит из зерен ZrO_2 (рис. 7, *a*), то дальнейшее повышение температуры спекания приводит к образованию в структуре равномерно распределенных единичных включений, имеющих огранку. Определённый энергодисперсионным анализом химический состав включений содержит кислород, цирконий и церий. При этом содержание кислорода практически не меняется (32,0-32,7 %), а содержание циркония изменяется от 58,7 до 60,7 % и церия – от 6,6 до 9,3 %. Известно, что ионы Ce^{4+} имеют тенденцию к восстановлению до Ce^{3+} при высоких температурах, обычно более чем 1400°C в воздушной атмосфере, что приводит к образованию метастабильных твердых растворов $Zr_{1-x}Ce_xO_2$. Введение оксида алюминия снижает температуру восстановления Ce^{4+} , что приводит к образованию более крупных выделений фаз, обогащенных церием (рис. 7, *в*).

Наилучшие технические параметры (твердость и трещиностойкость) были получены у образцов спечённых при температурах 1400 и 1450°C . **Определение твердости (HV) и трещиностойкости (K_{IC}^*)** керамического материала на основе порошка системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$ с различным содержанием оксида алюминия проводили методом индентирования. Из таблицы 2 видно, что максимальной твердостью $HV = 11,3$ ГПа обладает керамика без добавки оксида алюминия. При введении оксида отмечено снижение твердости материала, что обусловлено большей пористостью, чем у керамики без оксида алюминия. Проведенный анализ показал, что при данных нагрузках в углах отпечатков от индентора не происходит формирования трещин, поэтому параметр K_{IC}^* отсутствует. Только на одном отпечатке у образца без Al_2O_3 отмечено образование трещин, что говорит о достаточно высоком сопротивлении распространению трещин полученного керамического материала. Данный эффект возникает потому, что зерна алюминия предотвраща-

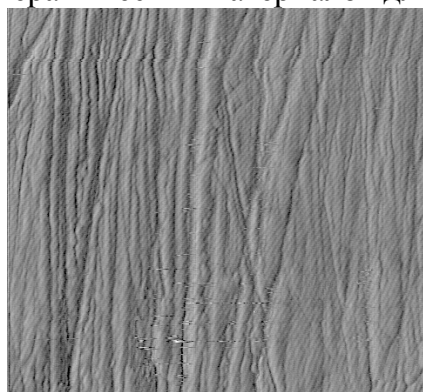
Таблица 2 – Влияние добавки оксида алюминия на твердость образцов

Состав порошков	HV, ГПа	K_{IC}^* , МПа•м ^{1/2}
ZrO ₂ -2Y ₂ O ₃ -4CeO ₂	11,3±0,2	10,3
ZrO ₂ -2Y ₂ O ₃ -4CeO ₂ +1мас.% Al ₂ O ₃	9,7±0,1	-
ZrO ₂ -2Y ₂ O ₃ -4CeO ₂ +3мас.% Al ₂ O ₃	9,5±0,2	-

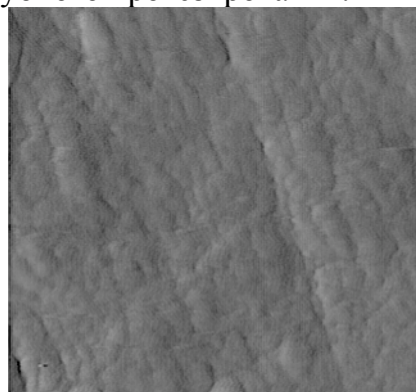
туру при комнатной температуре. Это также позволяет контролировать процесс трансформационного упрочнения $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$. Трансформационное упрочнение задерживает распространение трещин и приводит к высокой вязкости разрушения у наших керамических образцов системы ZrO₂-2Y₂O₃-4CeO₂ с различным содержанием оксида алюминия.

В результате испытания полученных керамических материалов на **химическую стойкость** было установлено, что химическая растворимость образцов без оксида алюминия составляет менее 60 мкг•см⁻², при введении добавки оксида алюминия она снижается до –27 мкг•см⁻². После испытания в образце без оксида алюминия произошли потери в массе, а в образцах с 1 и 3 мас. % алюминия произошло увеличение массы. На основе полученных данных можно сделать вывод, что незначительная добавка оксида алюминия положительно повлияла на химическую стойкость образцов.

Методом сканирующей зондовой микроскопии было изучено влияния химической обработки раствором уксусной кислоты на поверхность образцов керамики. На рис. 8 представлено АСМ-изображение керамики ZrO₂-2Y₂O₃-4CeO₂ + 3мас.% Al₂O₃ до и после испытания. Микроструктурный анализ показал, что выдержка в течение 16 ч в растворе уксусной кислоты не привела к значительной коррозии поверхности, существенных нарушений и дефектов поверхности не выявлено. Проведенные испытания согласно ISO 6872 показали, что все образцы химически стойкие и могут быть использованы в качестве керамических материалов для зубного протезирования.



а



б

Рисунок 8 –
АСМ-изображение
керамики ZrO₂-2Y₂O₃-
4CeO₂ + 3 мас.% Al₂O₃.
Температура спекания
1400 °С, выдержка 3 ч:
а – до испытания;
б – после испытания

Одним из недостатков керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, является «старение» в водной среде, которое приводит к ухудшению механических свойств керамики и, в конечном итоге, к разрушению биоимплантатов. Согласно требованиям ISO 13356, устойчивость тетрагональной фазы диоксида циркония после ускоренного старения определяются содержанием моноклинной фазы до и после обработки в автоклаве. Результаты Рамановской спектроскопии показали, что моноклинная модификация на поверхности всех исследованных образцов после обработки в автоклаве

ют зарождение моноклинной фазы ZrO₂ и предотвращают распространение трансформации в соседних зернах ZrO₂, а также из-за разницы в модуле упругости между оксидом алюминия и оксидом циркония, поэтому превращение зерен становится строго ограниченным. Легирование чистого диоксида циркония такими стабилизирующими оксидами, как Y₂O₃, CeO₂ и его упрочнением при помощи Al₂O₃ позволяет сохранить тетрагональную струк-

отсутствует. Абсолютная интенсивность пиков на спектрах после обработки в автоклаве ниже, чем у спеченных образцов аналогичного состава до обработки. В процессе ускоренного «старения» происходит частичная гидратация поверхности, вызывающая сглаживание пиков диоксида циркония.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основе метода химического осаждения из неорганических прекурсоров с применением золь-гель-технологии разработана методика получения наноразмерных порошков диоксида циркония, стабилизированного 2 мол. % Y_2O_3 , 4 мол. % CeO_2 и 1 и 3 мас. % Al_2O_3 .
2. Установлено, что частицы синтезируемого порошка находятся в агломерированном состоянии и средний размер агломератов частиц составляет порядка 3,5 мкм. Установлено, что предварительная выдержка пробы порошка в этаноле в течение суток и последующая обработка ультразвуком существенно уменьшает средний размер частиц до нанометрового диапазона.
3. Установлено, что в процессе термической обработки порошков в интервале температур 500-800 °C происходит формирование тетрагональной модификации ZrO_2 .
4. Определены основные коллоидно-химические характеристики дисперсий синтезированных нанопорошков, такие как точка нулевого заряда, влияние pH дисперсионной среды, концентрации дисперсной фазы и добавок электролитов на устойчивость дисперсий синтезированных нанопорошков к агломерации. Помимо этого, изучен тип агломерационного поведения частиц синтезированных нанопорошков в дисперсии, гидродинамический размер и ζ -потенциал.
5. Изучено влияние значения pH дисперсионной среды на растворимость частиц синтезированных порошков в водной среде после мембранной фильтрации и центрифугации.
6. Установлено, что максимальные значения плотности керамики получены после спекания при 1400 °C вне зависимости от содержания оксида алюминия. Дальнейшее увеличение температуры спекания до 1500 °C приводит к росту пористости керамики. Установлено, что минимальный средний размер зерна имеет керамика после спекания при температуре 1400 °C. Введение оксида алюминия приводит к уменьшению среднего размера с 112 ± 12 до 90 ± 8 нм для керамики с 1 мас.% и до 83 ± 8 нм для керамики с 3 мас. % Al_2O_3 .
7. Проведены физико-механические и лабораторные испытания образцов состава $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$, $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2 + 1$ мас.% Al_2O_3 и $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2 + 3$ мас.% Al_2O_3 .
8. Установлено, что выбранный химический состав и разработанная технология изготовления, включающая все операции от синтеза исходного нанокристаллического порошка до его формования и спекания, позволили получить керамический материал на основе диоксида циркония, допированного оксидом иттрия, церия и алюминия, с высокими и стабильными во влажных и биологически агрессивных средах физико-механическими характеристиками.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Издания, рекомендованные ВАК РФ:

1. Makarova, E. Factors influencing the stability of aqueous dispersions of nanocrystalline systems $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, optionally modified with Al_2O_3 . Preparing for the future in-vivo studies / I. Antsiferova // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2016. – Vol. –7. is. 1.–P.1086–1098 (**Scopus**).
2. Makarova, E. Study of agglomeration process of nanocrystalline powder $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ in aqueous media by means of dynamic light scattering technique / I. Antsiferova // Re-

search Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences – 2016. – Vol. –7. is. 2. P.1553–1562 (**Scopus**).

3. Анциферова, И.В. Влияние ультразвуковой обработки и выдержки в среде этилового спирта на распределение по размерам и степень агломерации нанопорошков системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 / Е.Н. Макарова // Перспективные материалы. – 2015. – № 1. – С.41-48.
4. Порозова, С.Е. Влияние малых добавок Al_2O_3 на свойства керамики системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 / Е.Н. Макарова, В.Б. Кульметьева // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – Т.17, №2 (4). – С. 874 – 880.
5. Анциферова, И.В. Возможность или опасность нанотехнологий / Е.Н. Макарова, Д.С. Вохмянин // Инновации и инвестиции. – 2014. – № 4. С. 132 – 134.

Монографии:

6. Макарова, Е.Н. Изучение физико-химических характеристик наноматериалов, необходимых для проведения токсикологической оценки: монография / Е.Н. Макарова, И.В. Анциферова. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2016. – 56 с.
7. Анциферова, И.В. Современная наука: актуальные проблемы и перспективы развития (формирование экологической культуры в эпоху нанотехнологий) / Е.Н. Макарова // Современная наука: актуальные проблемы и перспективы развития: монография / под ред. проф. И. Н. Титаренко – Ставрополь: Центр научного знания «Логос». – 2014. – С. 126 – 147.

Прочее:

8. Гуров, А.А. Изучение деградации свойств керамики системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 / Е.Н. Макарова, В.Б. Кульметьева, О.В. Павлова, С.Е. Порозова // Высокотемпературная химия оксидных наносистем: Российская конференция (с международным участием) научная школа молодых ученых, 7-9 октября 2013 года, Санкт-Петербург : тезисы конференции / Отделение химии и наук о материалах РАН. – Санкт-Петербург: Лема. – 2013. С. 28.
9. Макарова, Е.Н. Изучение влияния малых добавок Al_2O_3 на свойства керамики системы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 // Всероссийская молодежная конференция с международным участием "Инновации в материаловедении", Москва, 3-5 июня 2013 г.: сборник материалов / Ин-т металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН. – Москва : ООО "Ваш полиграф. партнер". – 2013. – С. 52.
10. Анциферова, И.В. Исследование флуоресцентных свойств нанопорошка системы ZrO_2 - $2Y_2O_3$ - $4CeO_2$ +3% Al_2O_3 для дальнейшего изучения распределения наночастиц методом визуализации *in vivo* / Е.Н. Макарова, И.В. Фефилова // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2014. – Т. 16, № 4. – С.49–56.
11. Анциферова, И.В. Изучение методов производства наночастиц для прогнозирования рисков воздействия наноматериалов на окружающую среду и здоровье человека / Е.Н. Макарова // Proceedings of the II International Scientific Conference “Fundamental science and technology – promising developments”. North Charleston, SC, USA: Create Space. – Vol.2. – 2013. P. 113 –117.
12. Анциферова, И.В. Методы производства наноматериалов и возможные экологические риски / Е.Н. Макарова // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2013. – Т. 15, № 4. – С.49–56.