Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Физико-технологический институт

Кафедра редких металлов и наноматериалов

На правах рукописи

### ЖИРЕНКИНА Нина Валерьевна

## ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Обабков Николай Васильевич

доктор технических наук

Карташов Вадим Викторович

### ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	. 5
1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИ	R
И ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ	13
1.1 Полиморфные превращения диоксида циркония и стабилизация высокотемпературной фаз	вЫ
	13
1.2 Формование и спекание высокоплотной керамики	17
1.3 Порошки диоксида циркония для прессования	21
1.3.1 Электрокинетическая стабилизация дисперсий диоксида циркония	24
1.3.2 Предотвращение образования прочных агрегатов за счет использования дисперсантов	27
1.4 Методы синтеза порошков на основе диоксида циркония	28
1.5 Особенности применения метода контролируемого двухструйного осаждения для синтеза	
порошков диоксида циркония	32
1.6 Применение и свойства материалов на основе диоксида циркония	33
Выводы по главе 1	37
2 МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ	39
2.1 Методики синтеза порошков диоксида циркония	39
2.1.1 Сырьевые материалы	39
2.1.2 Синтез порошков диоксида циркония методом контролируемого двухструйного	
осаждения при постоянном значении рН	39
2.1.3 Синтез сульфатированных порошков диоксида циркония методом контролируемого	
двухструйного осаждения при постоянном значении рН	40
2.1.4 Проведение промывки и гидротермальной обработки	42
2.2 Синтез порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония	42
2.2.1 Синтез порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония без сульфат-ионов	42
2.2.2 Синтез сульфатированных порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония	43
2.3 Гранулирование порошков методом распылительной сушки	43
2.3.1 Помол порошков в бисерной мельнице	43
2.3.2 Распылительная сушка	44

2.4 Изготовление керамики из гранулированных порошков методом холодного одноосного
прессования
2.5 Методики исследования свойств ксерогелей и порошков диоксида циркония
2.6 Методики измерения механических характеристик керамических заготовок
3 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДА ИТТРИЯ НА СТАДИИ ПОМОЛА
3.1 Исследование порошка марки TZ-3Y-E компании Tosoh Corporation
3.2 Исследование свойств керамики, изготовленной из диоксида циркония, полученного методом КДО при различных значениях pH
3.3 Исследование свойств керамики, изготовленной из диоксида циркония, полученного
методом КДО при различных значениях рН с обработкой гидратированных оксидов
3.4 Исследование свойств керамики, изготовленной из сульфатированного оксида циркония,
полученного методом КДО при различных значениях рН 77
3.5 Исследование свойств керамики, изготовленной из сульфатированного оксида циркония, полученного методом КДО при различных значениях pH с промывкой и гидротермальной
обработкой
Выводы по главе 3
4 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ
СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ
4.1 Исследование влияния условий синтеза гидратированных оксидов на свойства
стабилизированного иттрием диоксида циркония и керамических заготовок на их основе 98
4.2 Исследование влияния температуры обжига и времени помола образца 5Y-S-Pg на свойства керамических заготовок
Выводы по главе 4 107
5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ПОРОШКА И ВЫПУСК ОПЫТНОГО ОБРАЗЦА
5.1 Технология синтеза порошков на основе диоксида циркония для изготовления
высокоплотной керамики 108
5.2 Производство опытного образца 110

5.3 Результаты сравнительных испытаний порошков	115
Выводы по главе 5	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	
ПРИЛОЖЕНИЕ А	
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	
ПРИЛОЖЕНИЕ В	
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	
ПРИЛОЖЕНИЕ Д	
ПРИЛОЖЕНИЕ Е	
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж	

#### ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В настоящее время керамика на основе диоксида циркония находит широкое применение во многих высокотехнологичных отраслях промышленности. Из диоксида циркония изготавливают огнеупорные и электроизоляционные изделия, изделия для химической промышленности, вакуумную технику, конструкционные детали для атомной энергетики, радиотехники, авиации и металлургии. Широкая область применения определяется множеством уникальных свойств, которыми обладает керамика на основе диоксида циркония, а именно: высокая термостойкость, низкая теплопроводность, стабильность в вакууме, а также окислительной и восстановительной атмосферах, высокая химическая и биологическая инертность. Материалы на основе диоксида циркония широко используются для формирования различной функциональной керамики, в частности термобарьерных покрытий, биокерамики, а также электродов и электролитов для высокотемпературных электрохимических устройств. Оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, является наиболее распространенным электролитным материалом для твердооксидных топливных элементов из-за его высоких показателей ионной проводимости и электронного сопротивления в широком диапазоне парциальных давлений кислорода.

Развитие техники ведет к постоянному повышению требований к используемым материалам. Вследствие высокой температуры плавления диоксида циркония изделия на его основе изготавливают преимущественно при помощи керамической технологии, а именно, методами прессования, шликерного литья, прокатки, газотермического напыления, селективного лазерного плавления и спекания. Для получения керамических материалов, обладающих высокой плотностью и прочностью при использовании указанных методов необходимы исходные порошковые материалы с высоким потенциалом к спеканию. При этом к физико-химическим свойствам порошков на основе диоксида циркония предъявляется ряд требований, в первую очередь, целенаправленное формирование частиц заданного размера и удельной поверхности.

В промышленности одним из самых распространенных методов формования керамических заготовок на основе диоксида циркония является прессование, благодаря возможности получения продукта со стабильными свойствами при низких энергозатратах, высокой производительности и малых потерях материала. Сложной задачей является получение порошков стабилизированного диоксида циркония для формования высокоплотной керамики при пониженной температуре спекания. Однако, существуют специализированные марки порошков (например, марка TZ-3Y-E компании Tosoh), обеспечивающих получение плотной и прочной керамики методом холодного одностороннего прессования при температуре спекания 1350 °C. Признанными лидерами в области производства подобных материалов в мире являются японские компании Tosoh, DKKK и французская корпорация Saint-Gobain. В Российской

Федерации сегодня не существует промышленного производства порошков стабилизированного диоксида циркония для прессования, отвечающих передовому уровню развития науки и техники, что сдерживает развитие, а также обусловливает зависимость высокотехнологичных областей российской экономики от импорта этих материалов. Исходя из вышеуказанного, весьма актуальной является необходимость разработки технологии синтеза порошков на основе диоксида циркония, применимых для получения высокоплотной и высокопрочной керамики методом прессования с последующей операцией спекания при пониженной температуре. Технология синтеза подобных порошковых материалов позволит изготавливать широкий спектр изделий на основе диоксида циркония, что внесёт вклад в развитие керамической промышленности РФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-33-90292 Аспиранты).

Степень разработанности темы. На сегодняшний день керамическая технология диоксида циркония в целом хорошо разработана: предложено и исследовано большое количество методов синтеза порошковых материалов на основе диоксида циркония, подробно изучены процессы гидролиза, полимеризации, координирования циркония с различными анионами, исследованы фазовые превращения диоксида циркония, а также предложены и детально описаны механизмы формования и спекания этих порошков. При этом научнотехнический прогресс в области материалов на основе диоксида циркония и технологий их изготовления не стоит на месте – крупнейшие мировые компании постоянно совершенствуют существующие технологии производства порошковых материалов, что подтверждается высокой патентной активностью в этой области на протяжении последних десятилетий. Анализ патентов показал, что усилия исследователей сосредоточены в основном на разработке и совершенствовании технологий синтеза высокодисперсных порошков диоксида циркония с размером частиц порядка 1-2 мкм, повышении удельной поверхности порошков, оптимизации их свойств для прессования, в частности, подборе добавок и температуры предварительной обработки. В целом, проблема создания порошковых материалов для получения высокоплотной и прочной керамики на основе диоксида циркония заключается в получении уникального сочетания физико-химических свойств порошков. Эти свойства должны обеспечивать высокую интенсивность процессов массопереноса даже при относительно низких для керамики на основе диоксида циркония температурах спекания до 1500 °C. На сегодняшний день вопрос подбора такого сочетания свойств порошковых материалов на основе диоксида циркония недостаточно освещен в научно-технической литературе. В рамках диссертационной работы выполнено

комплексное исследование влияния свойств порошков диоксида циркония, в том числе размера частиц, удельной поверхности, фазового состава, электрокинетических свойств и содержания сульфат-ионов на характеристики керамики, полученной методом холодного одноосного прессования (ХОП) с последующим спеканием при пониженной температуре и предложено объяснение этих закономерностей.

**Цель и задачи работы.** Цель работы – разработка технологии синтеза порошков на основе диоксида циркония для получения высокоплотной и прочной керамики методом холодного одноосного прессования с дальнейшим спеканием при пониженной температуре.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1 Провести синтез порошков диоксида циркония методом контролируемого двухструйного осаждения (КДО) при варьировании значения рН осаждения и условий обработки осадков (промывки и гидротермальной обработки), а также добавления сульфатионов.

2 Исследовать влияния свойств порошков диоксида циркония, в том числе размера частиц, удельной поверхности, фазового состава, pH точки нулевого заряда и содержания сульфат-ионов на характеристики керамики, полученной методом ХОП с последующим спеканием при температуре 1350 °C при добавлении оксида иттрия на стадии помола.

3 Синтезировать порошки диоксида циркония, стабилизированные оксидом иттрия, методом КДО при варьировании значения pH осаждения и условий обработки осадков, а также добавления сульфат-ионов. Изучить влияние свойств порошков на характеристики керамики.

4 Исследовать влияние температуры обжига порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, и длительности помола перед стадией распылительной сушки на характеристики керамики.

5 Разработать технологическую схему изготовления порошков на основе диоксида циркония для получения высокоплотной и прочной керамики при пониженных температурах спекания и наработать опытный образец порошка. Провести сравнительные испытания опытного порошка и импортного порошка марки TZ-3Y-E компании Tosoh в ходе формирования керамики методом ХОП, а также испытание механических свойств керамики.

#### Научная новизна работы

1 Впервые установлено, что добавка сульфат-ионов перед осаждением гидратированного диоксида циркония в сочетании с промывкой и гидротермальной обработкой полученных осадков вызывают увеличение удельной поверхности порошков диоксида циркония от 2 до 44  ${\rm M}^2/{\rm r}$ , снижение среднего массового диаметра частиц порошков от 135 до 5,6 мкм, снижение значения pH<sub>TH3</sub> от 8,5 до 2,3. При этом изменение pH KДO от 3 до 8 приводит к существенно менее значимому изменению значений удельной поверхности, среднего массового диаметра частиц порошков и значения pH<sub>TH3</sub> (разброс составляет от 2 до 18  ${\rm M}^2/{\rm r}$ , от 14 до 155 мкм и от 7 до 8,5 ед. pH соответственно).

2 Выявлено влияние содержания сульфат-ионов в порошках диоксида циркония на свойства керамики, сформированной при добавлении оксида иттрия на стадии помола: увеличение содержания SO<sub>4</sub>-ионов до 2,38 мас. % приводит к снижению значения pH<sub>TH3</sub> от 8,5 до 2,3 ед. и вызывает частичное растворение оксида иттрия на стадии помола порошков в водной среде, что в свою очередь обеспечивает увеличение содержания тетрагональной модификации диоксида циркония в керамике от 35 до 91 ат. %, а также повышение плотности керамики от 89,5 до 96,5 % от теоретической и прочности от 85 до 585 МПа.

3 Обнаружено явление уменьшения среднего массового диаметра частиц порошков сульфатированного диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, от 36,5 до 1,1 мкм при увеличении температуры термообработки от 900 до 1100 °C, сопровождающееся увеличением доли моноклинной модификации диоксида циркония от 12 до 48 ат. % и снижением содержания сульфат-ионов от 1,13 до 0,14 мас. % и удельной поверхности от 29 до 9 м<sup>2</sup>/г. Также увеличение температуры термообработки порошков приводит к повышению прочности керамики от 400 до 620 МПа, что было объяснено увеличением доли моноклинной фазы.

#### Теоретическая значимость работы

1 Установлено, что удаление сульфат-ионов из сульфатированного диоксида циркония вызывает тетрагонально-моноклинное превращение, сопровождающееся увеличением объема элементарной ячейки решетки и приводящее к дезагрегации частиц до субмикронного размера.

2 Обнаружено, что содержание сульфат-ионов на уровне 0,6–2 мас. % в порошке диоксиде циркония вызывает снижение значения pH точки нулевого заряда за счет формирования поверхностных кислотных центров, что способствует более гомогенному распределению иттрия в процессе помола вследствие частичного растворения, что в свою очередь сопровождается существенным повышением плотности и прочности и содержания тетрагональной фазы диоксида циркония в керамике после спекания. При этом содержание сульфат-ионов в керамике составляет менее 0,0005 ат. %.

#### Практическая значимость работы

1 Разработана технология изготовления порошков на основе диоксида циркония для получения высокоплотной и прочной керамики методом холодного прессования, отвечающая требованиям мирового уровня. Подобные порошки используются для изготовления фильер, функциональной керамики, режущего инструмента, дисков для CAD/CAM технологии, а также электролитов твердооксидных топливных элементов. Разработанная технология отличается параметрами стадий формирования гидроксосульфата циркония, гидролиза суспензии гидроксосульфата циркония в условиях КДО, обработки осадков гидратированного диоксида циркония. Технология отличается простотой используемого оборудования, относительно низкими требованиями к сырьевым материалам, не требует дорогостоящих реагентов, что в целом обеспечивает возможность быстрого масштабирования.

2 Предложен способ получения высокодисперсных порошков стабилизированного диоксида циркония с мономодальным распределением частиц по размерам с модальным диаметром менее 1 мкм за счет сульфатизации гидратированного диоксида циркония в гидротермальных условиях и последующей термообработки осадков при температуре до 1100 °C включительно.

3 Предложен способ получения порошков гидратированного диоксида циркония с высокой удельной поверхностью на уровне 600 м<sup>2</sup>/г, которые могут быть применены в качестве катализаторов, сорбентов, а также прекурсоров для получения порошков диоксида циркония с высокой удельной поверхностью (патент РФ № 2765924 «Способ получения порошков гидратированного оксида циркония, обладающих высокой удельной поверхностью»).

#### Методология и методы исследования

Для выявления комплекса свойств порошковых материалов, обеспечивающих получение высокоплотной и прочной керамики при пониженных температурах спекания, синтезированы порошки диоксида циркония, обладающие различными сочетаниями размеров частиц, удельной поверхности, фазового состава, электрокинетических свойств и содержанием сульфат-ионов. Синтез порошков проводили методом контролируемого двухструйного осаждения при постоянном значении pH от 3 до 8 с шагом в единицу и отклонением от заданного значения не более 0.2. Для существенного изменения параметров удельной поверхности, гранулометрического и фазового состава проводили модифицирование условий синтеза: осаждение гидратированного оксида циркония с добавкой сульфат-ионов; дополнительная осадков после осаждения водным раствором аммиака с последующей промывка гидротермальной обработкой. Порошки предварительно измельчали в бисерной мельнице с добавлением 5 мас. % оксида иттрия и 0,25 мас. % оксида алюминия. Затем их сфероидизировали методом распылительной сушки. Полученные гранулы формовали методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием керамических заготовок при температуре 1350 °C. На основании анализа результатов были определены условия синтеза и комплекс свойств порошков, обеспечивающие получение плотной и прочной керамики при введении оксида иттрия на стадии помола.

Дополнительно синтезирована серия порошков стабилизированного 5 мас. % оксида иттрия диоксида циркония методом соосаждения гидратированного оксида циркония и гидроксида иттрия в условиях КДО. Порошки подвергали помолу в бисерной мельнице с добавлением 0,25 мас. % оксида алюминия. После помола их также сфероидизировали методом распылительной сушки, гранулы формовали методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием керамических заготовок при температуре 1350 °C. На основании анализа свойств керамики были определены условия синтеза и сочетание свойств порошков стабилизированного 5 мас. % оксида иттрия диоксида циркония для получения плотной и прочной керамики.

Гранулометрический состав порошков на основе диоксида циркония определяли методом лазерной дифракции с помощью прибора Analysette 22 NanoTecPlus analyser (Fritsch). Удельную поверхность И пористость порошков оксидов исследовали методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота с помощью прибора Nova Series 1200e (Quantachrome Instruments). Форму и морфологию частиц порошков изучали с использованием оптического микроскопа Olympus GX-71 и сканирующего электронного микроскопа AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss Group). Значения рН<sub>ТНЗ</sub> образцов определяли методом массового потенциометрического титрования путем построения зависимостей значений рН водной части суспензий, изготовленных на основе водного раствора KNO<sub>3</sub> (0,1 моль/л) с кислым и щелочным значением рН навесок порошков диоксида циркония от концентрации твердого вещества в суспензи. Содержание сульфат-ионов в оксидах устанавливали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 2100 DV (PerkinElmer, США). Фазовый состав оксидных порошков и керамических образцов идентифицировали при помощи дифрактометра XPertPro MPD. Содержание серы в керамике определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа при помощи спектрометра ARL ADVANT'X 4200W (Thermo Fisher Scientific, США). Плотность керамических заготовок измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Для определения механической прочности керамики проводили испытания на трехточечный изгиб. Твердость определяли по методу Виккерса и трещиностойкость рассчитывали через измерение длины радиальных трещин у отпечатков после внедрения в образец индентора Виккерса.

#### Положения, выносимые на защиту:

1 Закономерности влияния условий синтеза гидратированного диоксида циркония методом КДО (pH осаждения, промывки и гидротермальной обработки, добавки сульфат-ионов) на свойства порошков диоксида циркония.

2 Закономерности влияния свойств порошков диоксида циркония на характеристики керамики, изготовленной методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием при температуре 1350 °C при добавлении оксида иттрия на стадии помола.

3 Закономерности влияния свойств порошков стабилизированного 5 мас. % оксида иттрия диоксида циркония на характеристики керамики, полученной методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием при температуре 1350 °C.

4 Закономерности влияния температуры обжига и длительности помола на свойства стабилизированного 5 мас. % оксида иттрия диоксида циркония, полученного с добавкой сульфат-ионов, а также на свойства керамики на его основе.

5 Технологическая схема синтеза порошков на основе оксида циркония для изготовления высокоплотной и прочной керамики при пониженной температуре спекания.

6 Результаты сравнительных испытаний механических свойств керамики, полученной методом холодного одноосного прессования при температуре спекания 1350 °C из порошков производства фирмы Tosoh (Япония) и порошков, полученных в соответствии с разработанной технологией.

#### Степень достоверности

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена использованием современных средств исследования физико-химических свойств порошков и механических свойств керамики и соответствуют широко публикуемым научно-технологическим и научно-теоретическим данным, изложенным в литературе.

#### Апробация результатов

Результаты работы представлены на следующих научных конференциях и симпозиумах: «Люльевские чтения: одиннадцатая межрегиональная отраслевая научно-техническая конференция» (20-22 марта 2018 г., г. Екатеринбург); V Международная молодежная научная конференция, посвященная памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018» (14-18 мая 2018 г., г. Екатеринбург); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (6-10 сентября 2019 г., г. Санкт-Петербург); VII Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию Уральского федерального университета «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020» (18-22 мая 2020 г., г.

Екатеринбург); VIII Международная молодежная научная конференция «Физика. Технология. Инновации. ФТИ-2021» (17-21 мая 2021 г., г. Екатеринбург); IX Международная молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2020» (16-20 мая 2022 г., г. Екатеринбург).

#### Публикации

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены в 19 научных публикациях, в том числе 12 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, входящих в международные базы Scopus и Web of Science; патент РФ на изобретение; 6 тезисов на международных и российских научных конференциях.

#### Личный вклад автора

В настоящей диссертации представлены результаты исследований, выполненных непосредственно автором или при его личном участии. Автором проведен теоретический анализ, систематизация и обсуждение полученных экспериментальных данных. Обсуждение результатов проходило при участии автора работы под руководством докторов технических наук Обабкова Н.В., Карташова В.В. и консультации кандидата химических наук Машковцева М.А. Автор работы принимала непосредственное участие в подготовке и оформлении научных публикаций.

#### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка использованных источников, включающего 141 наименование. Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 84 рисунка, 23 таблицы и 7 приложений.

### 1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ

Важными параметрами, определяющими использование керамики на основе диоксида циркония в различных областях техники являются плотность, прочность, твердость, химическая инертность. Полиморфизм диоксида циркония расширяет области применения керамики на его основе. Рассмотрены основные физико-химические процессы, происходящие при спекании порошков в керамической технологии, а также свойства порошков, обусловливающие высокие характеристики керамических материалов. Так как свойства керамики во многом определяют исходные порошки, методам их синтеза уделено особое внимание.

## 1.1 Полиморфные превращения диоксида циркония и стабилизация высокотемпературной фазы

При атмосферном давлении диоксид циркония существует в трех различных кристаллографических модификациях в зависимости от температуры: моноклинной (m) при комнатной температуре, тетрагональной (t) при температуре выше 1170 °C и кубической (c) при температуре выше 2370 °C с последующим плавлением при 2680 °C (рисунок 1.1). Эти преобразования решетки являются мартенситными, характеризующимися: (1) отсутствием диффузии (т. е. включающими только согласованные сдвиги в положениях решетки в зависимости от переноса атомов), (2) происходящими атермически, что подразумевает необходимость изменения в температурном диапазоне, а не при определенной температуре, (3) с деформацией формы. Изменения объема при охлаждении, связанные с этими превращениями: увеличение элементарной ячейки с  $\rightarrow$  t приблизительно 2,31 %; t  $\rightarrow$  m примерно 4,5 %, достаточно существенны, поэтому нестабилизированный диоксид циркония не применяется для практических целей [1, 2].

# m-ZrO<sub>2</sub> $\xleftarrow{1170 \ ^{\circ}C}{950 \ ^{\circ}C}$ t-ZrO<sub>2</sub> $\xleftarrow{2370 \ ^{\circ}C}{}$ c-ZrO<sub>2</sub> $\xleftarrow{2680 \ ^{\circ}C}{}$ расплав

Рисунок 1.1 – Полиморфные превращения диоксида циркония

Однако стоит отметить, что после синтеза аморфный  $Zr(OH)_4$  имеет ближний порядок структуры, в которой атомная организация больше похожа на структуру кубического (c- $ZrO_2$ ) и тетрагонального (t- $ZrO_2$ ) диоксида циркония, чем моноклинного (m- $ZrO_2$ ). Таким образом, нагрев гидроксида при 400 °C приводит к дегидратации и началу кристаллизации диоксида циркония,

сгенерированного в смесь метастабильных модификаций с\*- и t\*-ZrO<sub>2</sub> (\* указывает на метастабильность), которая становится тем богаче кубической фазой, чем меньше размер частиц. При повышении температуры до 1000 °C в ответ на рост частиц происходит медленное превращение с\*- в t\*-ZrO<sub>2</sub> и затем в m-ZrO<sub>2</sub>. Превращение в m-ZrO<sub>2</sub> значительно ускоряется при последующем охлаждении до комнатной температуры. Таким образом было доказано, что моноклинная модификация является низкотемпературной стабильной (истинной) фазой диоксида циркония [3]. На рисунке 1.2 показана кристаллическая структура модификаций диоксида циркония [4, 5].



Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура модификаций диоксида циркония [4, 5]

Спеченные структуры, трансформирующиеся из t в m при охлаждении от температуры спекания (приблизительно 1300–1500 °C), подвергаются скалыванию, части крошатся в многозернистые порошки. Начиная примерно с 1972 года, сообщество инженеров-керамистов обнаружило, что легирование оксидами с низкой валентностью, такими как CaO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, неблагоприятно сказывается на деформирование m-модификации при комнатной температуре и способствует более симметричным структурам решетки с\* и t\*. Эти модификации с\* и t\* аналогичны структурам в чистом диоксиде циркония, но содержат ионы легирующей примеси, замещенные на атомах  $Zr^{4+}$ , и имеют часть кислородных центров, свободных для сохранения нейтральности заряда. Для полной кубической стабилизации требуется значительное

количество легирующей примеси: 8 мол. % в случае добавки  $Y_2O_3$  с одной кислородной вакансией, создаваемой на каждые два иона иттрия. В зависимости от размера зерна частичная стабилизация тетрагонального диоксида циркония может происходить при содержании 2–5 мол. % стабилизирующих добавок. Метастабильные модификации с\* и t\* обладают длительной стабильностью при комнатной температуре, учитывая, что подвижность катионов в диоксиде циркония довольно мала, а вакансии кислорода локально упорядочены. Метастабильную тетрагональную модификацию приписывают наличию кислородных вакансий, которые приводят к релаксации как анионов, так и катионов в зависимости от их близости вакансий. Другой механизм стабилизации включает матричное ограничение зерен t-ZrO<sub>2</sub>, удерживаемых в нетрансформирующихся материалах [2].

Стабилизация оксидом иттрия связана с замещением атома кислорода в структуре флюорита, что влияет на термодинамическую стабильность. Рисунок 1.3 иллюстрирует индивидуальную структуру диоксида циркония и иттрия по отдельности и изменение структуры при их соединении.



Рисунок 1.3 – Стабилизация кубической структуры оксида циркония иттрием по вакансионному механизму [6]

Цирконий, стабилизированный иттрием, может иметь кубическую структуру флюорита даже при комнатной температуре [6]. Кубическая и тетрагональная модификации сосуществуют в стабилизированном 3 мол. % иттрия оксиде циркония (3Y-SZ). Мацуи и др. [3, 5] обнаружили, что количество кубического диоксида циркония в 3Y-SZ, спеченном при 1300 °C, составляло 12,7 мас. % и достигало 18,6 мас. % при температуре спекания 1500 °C. Кроме того, после спекания при 1500 °C ионы  $Y^{3+}$  концентрировались в более крупных кубических зернах, что соответствует обеднению иттрием в соседних тетрагональных зернах, которые становятся менее стабильными и действуют как центры зародышеобразования для (t  $\rightarrow$  m) превращения [3, 5]. Поэтому с целью предотвращения образования кубической модификации оксида циркония следует производить керамику из частично стабилизированного оксида циркония.

«Поглощение энергии» при t  $\rightarrow$  m превращении при комнатной температуре в частично стабилизированном диоксиде циркония CaO – ZrO<sub>2</sub> было признано упрочняющим механизмом в 1975 году [3]. Присутствие частично стабилизированных тетрагональных частиц внутри оксида циркония или других матриц вызывает два механизма упрочнения, связанные с t-m переходом. Первый – «явление микротрещин», возникающее в процессе охлаждения для зерен крупнее критического размера и замедляющее дальнейшее распространение основной трещины за счет увеличения размера множества мелких трещин, расположенных вокруг трансформированного зерна диоксида циркония. Второй – «явление трансформации под напряжением», которое возникает в процессе эксплуатации материала путем трансформации тетрагональных зерен, обусловленное релаксацией напряжений при распространении трещины за счет развития сжимающих напряжений на фронте магистральной трещины. Наличие этих механизмов упрочнения обеспечивает высокие механические характеристики частично стабилизированного 3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксида циркония, обладающего наивысшей прочностью (1000–1200 МПа) и ударной вязкостью (9 МПа\*м<sup>1/2</sup>), а также лучшим сопротивлением распространению подкритических трещин, чем глинозем [1].

Концепция механизма упрочнения включает экранирование вершины трещины (от приложенного напряжения) сжимающим дилатационным напряжением, связанным с трансформацией. Фактически в настоящее время считается, что чисто дилатантное превращение в пределах внутреннего угла  $120^{\circ}$  перед вершиной трещины (гидростатическая составляющая на рисунке 1.4) приводит к снижению ударной вязкости. Были разработаны и другие принципы упрочнения, связанные с микроструктурой преобразованного материала, которые действуют как локально вблизи вершины трещины, так и в её следе. Например, вершина трещины заделана в материал с микротрещинами, модуль упругости которого отличается от модуля упругости объемной керамики, что создает дополнительный элемент защиты вершины трещины. По мере роста трещин до длины примерно от h=5 до h=10 ударная вязкость достигает плато, определяемого механизмами упрочнения следа трещины и вершины трещины [3].



Рисунок 1.4 – Схематические изображения зоны трансформации и приращения ударной вязкости с расширением трещины [3]

#### 1.2 Формование и спекание высокоплотной керамики

Независимо от конечного применения керамические компоненты формируют при использовании технологий сухого или «мокрого» формования, хотя обе они начинаются с исходного порошкового материала. Целью процесса формования является получение керамической порошковой прессовки, которую затем спекают для получения желаемого конечного материала. Технология производства, соответствующая изготовлению конкретного продукта, зависит от требуемых функциональных свойств: применения, формы, геометрии и размера детали. Для производства плотной керамики из диоксида циркония наиболее распространенными считаются три основных способа формования керамики, а именно: 1) обычное порошковое прессование, включающее одноосное и изостатическое прессование в качестве технологий производства на сухой основе; 2) «мокрые» методы формования, включающие шликерное литье и гель-литье; 3) аддитивное производство, включающее технологию на основе порошка и суспензии [7].

Обычное порошковое прессование — это традиционный метод формования, при котором сухие порошки уплотняются, а полученная заготовка затем подвергается стадии спекания. Методы прессования считаются самыми простыми в производстве керамики и поэтому широко используются для производства изделий простой геометрии. Для получения бездефектных керамических деталей следует учитывать параметры обработки порошка (степень измельчения, распределение частиц по размерам, однородность, приложенное давление), состав и программу

спекания. Можно выделить несколько типов процессов прессования в зависимости от того, как нагрузка прикладывается к порошку: одноосное прессование и изостатическое прессование. Холодное одноосное прессование обычно является первым этапом, который включает заполнение полости пресс-формы порошком с последующим приложением нагрузки в одном направлении. Холодное изостатическое прессование обычно используется после ХОП для увеличения однородности материала путем равномерного приложения давления к порошковому прессованию через жидкость или газ, которые окружают деформируемую форму. Как ХОП, так и ХИП часто сочетаются с последующим процессом обработки предварительно сформированной заготовки для достижения требуемой сложной геометрии. Для обеспечения надлежащих структурных свойств готовых керамических деталей, полученных методом сухого порошкового прессования, часто применяют дополнительные высокотехнологичные процедуры спекания, такие как горячее изостатическое прессование, электроискровое плазменное спекание и микроволновое спекание. Поскольку спекание является очень энергозатратным этапом и в значительной степени определяет конечные свойства керамики, исследователи концентрируют внимание на поиске компромисса между условиями спекания и конечными свойствами [7].

Методы «мокрого» формования обеспечивают высокую степень упаковки частиц, улучшая способность к спеканию при пониженных температурах, избегая укрупнения спеченной микроструктуры и, таким образом, повышая характеристики материала. При использовании «мокрых» методов керамические порошки суспендируют в жидкости (обычно в водной среде), чтобы получить стабильную и деагломерированную суспензию для отливки в форму. Приготовление суспензий является отправной точкой таких методов формования, как шликерное литье и гель-литье. В шликерном литье суспензию заливают в типовую пористую гипсовую форму, где за счет её поглощающей способности формируется слой частиц на внутренних стенках формы. Это поглощение вызывает движение керамических частиц внутри жидкой среды, что обычно приводит к сегрегации частиц во время осаждения слоя. Наоборот, в гель-литье суспензия отливается в непористую форму с последующим формированием трехмерной сети, продвигаемой гелевой системой, т. е. диспергирующая среда затвердевает при помощи системы гелеобразования (химически или термически индуцируемой) в соответствии с гельформированием [7, 8].

После формования заготовки важнейшим этапом является спекание керамики. В процессе спекания происходит уменьшение свободной энергии системы вследствие как укрупнения, так и уплотнения зерен. Для спекания в твердом состоянии изменение межфазной энергии связано с заменой границ раздела твердое тело/пар (поверхность) на границы раздела твердое тело/твердое тело. В процессе спекания, когда преобладают механизмы диффузии, приводящие к уплотнению, поры имеют тенденцию сжиматься и, наконец, удаляются по мере продолжения спекания.

Однако, если преобладают механизмы диффузии, которые приводят к укрупнению зерна, размер зерна и размер пор будут увеличиваться и подавлять движущую силу уплотнения. В этом случае полное уплотнение компакта станет очень затруднительным. На практике процесс спекания представляет собой соревнование двух механизмов [9].

При спекании керамики происходит перенос вещества из областей с высоким химическим потенциалом в области с низким химическим потенциалом. На рисунке 1.5 показаны шесть механизмов диффузии, связанных со спеканием: (1) поверхностная диффузия, (2) диффузия в кристаллической решетке от поверхности, (3) перенос в паровой фазе, (4) диффузия по границам зерен, (5) диффузия в кристаллической решетке от границ зерен и (6) пластическая деформация в результате движения дислокаций. Все они способствуют росту перешейков между частицами. Однако только (4), (5) и (6) приводят к уплотнению, тогда как (1), (2) и (3) приводят к укрупнению и уменьшают движущую силу спекания и, следовательно, снижают скорость уплотнения. В реальном случае при спекании сосуществуют все механизмы диффузии. Относительное ослаблением усиление одного механизма сопровождается других. Доминирующие механизмы меняются на разных стадиях спекания [10].



Рисунок 1.5 – Механизмы диффузии при спекании: 1 – поверхностная диффузия, 2 – диффузия в кристаллической решетке (от поверхности), 3 – перенос в паровой фазе, 4 – диффузия по границам зерен, 5 – диффузия в кристаллической решетке (от границ зерен), 6 – пластическая деформация

Во время начальной стадии спекания происходит быстрый рост шейки между частицами, за счет роста шейки эффект диффузии вдоль границы зерен ускоряется, и становится возможным рост зерен. Во время промежуточной стадии спекания пористая фаза является непрерывной. По краям зерен расположены каналы с открытыми порами. Уплотнение происходит за счет сжатия пор для уменьшения их поперечного сечения и потока материала в результате диффузии по границам зерен и диффузии в решетке. Промежуточная стадия обычно охватывает большую по длительности часть спекания, что соответствует изменению относительной плотности от ~65 % до ~90 %. Заключительная стадия спекания начинается, когда поры отщепляются и становятся

изолированными порами на стыках зерен. По мере спекания поры непрерывно сужаются благодаря механизмам диффузии по границам зерен и диффузии в кристаллической решетке и, наконец, могут исчезнуть. Относительная плотность на этой стадии достигает ~90 % и выше. Когда все поры будут устранены, спекание завершится. Поскольку уплотнение керамики на конечной стадии обычно сопровождается ростом зерен, эволюцией пор и взаимодействием пор с границами, микроструктура на конечной стадии может развиваться по-разному [9].

Понимание стадий эволюции пор в процессе спекания необходимо для более широкого понимания эволюции микроструктуры керамики. На рисунке 1.6 показана равновесная форма пор, определяемая количеством и формой прикрепленных к ней зерен, которые определяют двугранный угол ( $\psi$ ) и координационное число поры (N). В равновесии химический потенциал атомов на поверхности поры должен быть одинаковым, а это означает, что кривизна каждой поверхности пор одинакова.



Рисунок 1.6 – Поры различной формы с координационным числом пор (N): (a) N=3, вогнутые поверхности; (б) N=8, выпуклые поверхности

Большие поры в порошковой прессовке будут иметь большие значения N и, следовательно, их будет трудно устранить при спекании, что приведет к остаточной пористости в спеченном материале. Таким образом, очевидна важность снижения степени агломерации порошка и контроля упаковки частиц для формирования заготовки с высокой плотностью.

Первичным препятствием для полного уплотнения керамического компакта является отделение пор от границ зерен. Известно, что поры на границах зерен могут быть легко заполнены в основном за счет механизма диффузии по границам зерен. Однако, как только пора захватывается внутри зерна, другими словами, происходит разделение границ поры, образуя внутризеренную пору, она вряд ли будет удалена. В этом случае необходимо исследовать взаимодействие между порами и границами зерен. Изолированные поры небольшого размера на границе зерна могут вытягиваться движущейся границей зерна, а форма пор может искажаться под действием силы границы зерна. На рисунке 1.7 показана схема массопереноса на границе зерна и поры [9].



Рисунок 1.7 – Схема массопереноса на границе зерна и поры

Одним из эффективных способов предотвращения разделения пор по границам является ограничение размера пор при сохранении высокой скорости движения пор. Этого можно достичь, используя хорошо диспергированные сырьевые порошки с низкой степенью агломерации, формируя однородные неспеченные тела и повышая начальную плотность упаковки. Другой способ заключается в использовании спекающих добавок для подавления подвижности границ зерен. Введение легирующих примесей приводит к расширению области прикрепления пор. Возможное объяснение состоит в том, что примеси могут образовывать твердый раствор с материалом матрицы, а затем сегрегировать на границе зерен. Поскольку скорость диффузии сегрегированного растворенного вещества обычно ниже, чем у ионов матрицы, миграция границы ограничена. Следовательно, более крупные и менее подвижные поры могут мигрировать вместе с границей, а не разделяться [9].

#### 1.3 Порошки диоксида циркония для прессования

Движущая сила уплотнения при спекании пропорциональна кривизне поверхности частицы, или, другими словами, обратно пропорциональна радиусу поверхности, поэтому по мере уменьшения среднего размера частиц время, необходимое для спекания керамического изделия, уменьшается. Тем не менее, с частицами размером менее 10 нм может быть трудно обращаться, и они не подходят для таких методов уплотнения, как сухое прессование. Средний размер, распределение по размерам, форма и степень агломерации частиц порошка оказывают сильное влияние как на стадию уплотнения порошка, так и на микроструктуру спеченного тела. Во избежание дифференциальной усадки (различные участки тела спекаются с разной скоростью) необходимо относительно узкое распределение частиц по размерам. Частица, которая намного больше, чем окружающая матрица, будет сжиматься в меньшей степени, чем матрица (поскольку она уже плотная), вызывая сжимающие напряжения в матрице. Это будет препятствовать спеканию или вызывать растрескивание матрицы.

Однородная и равноосная форма облегчает большинство процессов формования, необходимых для достижения однородной упаковки. Близкое расположение частиц друг с другом сокращает расстояния для транспортировки материала, что приводит к более высоким показателям уплотнения. Кроме того, равноосные частицы обычно приводят к изотропной линейной усадке при сушке и спекании [11]. Для создания равноосной формы применяют методы грануляции порошков.

Грануляцию порошков перед прессованием используют для облегчения обращения с порошками, повышения текучести, однородности всех компонентов (связующих, добавок для спекания, размеров частиц) и, следовательно, для повышения эффективности уплотнения и прессования [7]. Грануляция тонкодисперсных порошков преследует следующие цели: получение гранул, лишенных воздушных пор, т. е. предварительное уплотнение порошка, улучшение сыпучести пресс-порошка, достигаемое за счет устранения в процессе грануляции тонких фракций, повышение воздухопроницаемости пресс-порошка, в результате чего удаление воздуха при прессовании облегчается [12]. Стабильное качество гранулированного порошка и высокая производительность обеспечиваются методом распылительной сушки. Процесс распылительной сушки включает прокачку суспензии порошка через сопло для аэрации во встречном или попутном потоке горячих газов. Суспензию порошка на стадию распылительной сушки подают после процедуры «мокрого» помола в шаровых мельницах. Целью помола порошка является обеспечение деагломерации, равномерного смешивания различных компонентов порошков и уменьшения размера частиц до желаемого значения [13]. На стадии мокрого помола происходит разрушение твердых тел вследствие развития микротрещин. Молекулы воды, проникая в микротрещины, препятствуют обратной когезии связей между узлами решетки при временном снятии нагрузки, тем самым снижая вероятность самозалечивания. Вода на поверхности измельченных частиц образует плотные молекулярные оболочки вследствие адгезии [14].

Все керамические порошки состоят из первичных частиц и их агломератов. Первичные частицы образованы кристаллитами, которые представляют собой монокристаллы, состоящие из относительно небольшого числа элементарных ячеек. На рисунке 1.8 представлены схематичные изображения агрегатов и агломератов в сухом состоянии и дисперсионной среде. Агломерат определяется как небольшой набор первичных частиц, образующих «сеть взаимосвязанных пор».

Агломераты, которые могут быть разрушены на первичные частицы или небольшие агломераты легкими механическими силами или ультразвуком, называются слабосвязанными агломератами. Образованию агломератов способствуют различные силы: электростатические силы, силы Вандер-Ваальса, жидкие мостики, капиллярные силы, твердые мостики и полимерные мостики. Размер и пористость агломератов варьируются в зависимости от количества первичных частиц и способа их упаковки. Агрегаты, образованные твердыми мостиками между частицами, называются прочными агрегатами, которые не распадаются на первичные частицы и требуют больших механических усилий для разрушения на мелкие агрегаты. При синтезе порошков для керамики особенно нежелательны прочные агрегаты. В водном растворе частицы оксида обычно благодаря поверхностному имеют заряженную поверхность гидроксилированию И трансформации приобретенных поверхностных гидроксильных групп в зависимости от рН раствора [15].



Рисунок 1.8 – Схематичное изображение агрегатов и агломератов в сухом виде и водной дисперсии

Деагломерация и диспергирование керамических частиц являются основными этапами процесса формования, будь то жидким, пластичным или сухим способом. Цель состоит в том, чтобы получить однородную и стабильную систему первичных частиц, или частично агломерированных частиц, в водной среде или органической фазе, с большей вязкостью. Поэтому следует понимать и контролировать состояние дисперсности частиц, которое будет определять структуру смеси, характеризующуюся реологией. Суспензионную жидкость обычно называют растворителем, хотя растворимость керамических порошков в этих жидкостях обычно незначительна.

Диспергирование порошка в растворителе включает три стадии: 1) смачивание поверхности порошка жидкостью, что приводит к замене границ раздела твердое вещество/газ на границы раздела твердое вещество/жидкость; 2) деагломерация, т. е. разрыв "мягких" агломератов на первичные частицы или на прочные агрегаты, состоящие из первичных частиц. Простое капиллярное давление растворителя в порах может разрушить определенные агломераты (слабые связи), но вклад дополнительной механической энергии, получаемой посредством ударов с измельчающими средами или ударной волной, как правило, необходим; 3) стабилизация состояния дисперсии в отношении осаждения и агломерации [16].

#### 1.3.1 Электрокинетическая стабилизация дисперсий диоксида циркония

Специфическая адсорбция на поверхности частиц оксидов в воде изменяет распределение других ионов в окружающей среде. Двухслойная модель основана на электростатических взаимодействиях между поверхностью и противоположно заряженными ионами (противоионами), а также на тепловом перемешивании, которое имеет тенденцию распределять эти заряды в пространстве и разрушать порядок, установленный электростатическими силами. Двойной электрический слой (ДЭС) управляет явлениями на границе раздела между дисперсной фазой и окружающей средой [16]. Строение двойного электрического слоя представлено на рисунке 1.9, он состоит из потенциалопределяющих ионов и слоя противоионов, расположенных в дисперсионной среде. Слой противоионов состоит из двух слоев:

• Адсорбционный слой (плотный слой), примыкающий непосредственно к межфазной поверхности. Данный слой формируется в результате электростатического взаимодействия с потенциалопределяющими ионами и специфической адсорбции.

 Диффузный слой, в котором находятся противоионы. Эти противоионы притягиваются к частице за счет электростатических сил. Толщина диффузного слоя зависит от свойств системы и может достигать больших значений.

При движении частицы двойной электрический слой разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз друг относительно друга называется плоскостью скольжения. Плоскость скольжения лежит на границе между диффузными и адсорбционными слоями, либо в диффузном слое вблизи этой границы. Потенциал на плоскости скольжения называют электрокинетическим или дзета-потенциалом (ζ-потенциал) [16]. Дзета-потенциал, который отражает взаимное отталкивание частиц, является основным параметром для оценки

свойств коллоидных систем (агломерация частиц, стабильность и реологические свойства суспензий) [16].



Рисунок 1.9 – Строение двойного электрического слоя

Несколько механизмов могут вызывать формирование слоя потенциалопределяющих ионов на поверхности частиц оксида. Основными из них являются: 1) диссоциация гидроксильных групп, присутствующих на поверхности оксидов, 2) адсорбция специфических ионов или заряженных полиэлектролитов, которые могут быть использованы в качестве дисперсантов или дефлокулянтов для керамических материалов и 3) выделение катионов металлов в воду, что приводит к формированию отрицательного заряда поверхности. Поверхность оксидных частиц в целом насыщена гидроксильными группами, амфотерный характер которых обеспечивает способность высвобождать или захватывать протоны в зависимости от pH [16].

Уровень pH оказывает существенное влияние на процессы агломерации частиц за счет воздействия на их заряд и, следовательно, на дзета-потенциал. Дисперсии частиц являются наименее стабильными при значении pH равном pH точки нулевого заряда (TH3). Точка нулевого заряда оксидных материалов характеризует состояние системы, при котором поверхность несет нулевой заряд и определяется через концентрацию потенциалопределяющих ионов, то есть ионов H+ и OH<sup>-</sup>. Изоэлектрическая точка – характеристика поверхности частиц дисперсной фазы, при котором электрокинетический потенциал равен нулю. Следовательно, при этом значении pH, отталкивание между соседними частицами минимально, что приводит к флокуляции. При значении pH ниже изоэлектрической точки поверхностный заряд большинства

оксидов металлов положительный, что связано с протонированием поверхностных гидроксильных групп. Поверхностный заряд отрицателен при значении pH выше изоэлектрической точки [18]. При уровне pH (в области ИЭТ/ТНЗ) суммарный заряд на поверхности частицы, который образует ДЭС, минимален (рисунок 1.10). На рисунке 1.10 показано, как толщина ДЭС слоя влияет на измеряемый  $\zeta$  - потенциал. Распределения определяющих ионов и противоинов в основном регулируются сочетанием следующих факторов: (1) кулоновские или электростатические силы (2) силы энтропийного характера (3) броуновское движение [19].



Рисунок 1.10 – Толщина двойного электрического слоя: 1 – потенциалообразующие ионы; 2 – противоионы; 3 – граница скольжения; 4 – граница диффузного слоя

В основном в процессе производства керамических тел либо непосредственно во время этапа формования, измельчения или смешивания, керамический порошок диспергируется в жидкой фазе. С ростом тенденции к использованию более мелких порошков, имеющих большую площадь поверхности, поверхностные заряды играют важную роль в стабилизации этого типа суспензии. Существует ряд сил между частицами, которые играют важную роль в стабилизации частиц оксидов в жидкости. Среди них преобладающей силой является сила Ван-дер-Ваальса, имеющая характер притяжения между одноименными частицами и проявляющая степенную зависимость от расстояния. Величина этой силы зависит от диэлектрических свойств частиц оксидов и дисперсионной среды. Один из подходов, позволяющий смягчить действие этой дальнодействующей силы притяжения для достижения желаемой степени устойчивости суспензии, состоит в том, чтобы генерировать одинаковые заряды достаточной величины на поверхности взвешенных частиц (так называемая электрокинетическая стабилизация частиц). Это вызывает сильное электростатическое отталкивание между взвешенными частицами и тем самым может вызывать пептизацию уже сформированных флокул. Следовательно, измерение и контроль заряда на частицах можно использовать для контроля свойств суспензии [18].

## 1.3.2 Предотвращение образования прочных агрегатов за счет использования дисперсантов

Важно понимать явления, которые происходят на границе раздела оксид-раствор в присутствии электролита, поскольку они будут определять поведение суспензий. Некоторые ионы, присутствующие в растворе, например, заряженные полиэлектролиты, используемые в качестве дисперсантов, проявляют особое сродство к поверхности и развивают специфические взаимодействия с гидроксильными группами. Полиакрилаты аммония и натрия широко используются для создания высокого заряда на поверхности частиц. Дисперсант, или поверхностно-активное вещество, позволяет снизить энергию на границе раздела твердое тело / жидкость за счет улучшения смачивания, что помогает получить стабильную суспензию, избегая агломерации и осаждения [16].

Дисперсанты являются одним из многих типов поверхностно-активных веществ и имеют классическую структуру, состоящую из двух (или более) сегментов с явно различными химическими составами и, следовательно, свойствами. Известно несколько способов действия дисперсанта, но основными из них являются стерическая стабилизация, стабилизация заряда, а также их комбинация [20]. Так, в работе [21] в качестве диспергирующего агента для синтезированных наночастиц стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ) применяли мочевину за счет обеспечения специфической адсорбции на поверхности частиц с помощью электростатических и стерических механизмов, сохраняя стабильную суспензию. В работе [22] нанокристаллы целлюлозы использовали в качестве биоразлагаемого и нетоксичного диспергатора в суспензиях диоксида циркония, стабильность которых была обусловлена адсорбцией нановолокон целлюлозы вокруг частиц диоксида циркония. Однако, использование органических дисперсантов применимо только для предотвращения агрегации частиц в виде суспензий и оксидов, полученных при низкой температуре обжига, так как органические прекурсоры разлагаются до 600 °C [23, 24], дальнейшее повышение температуры приводит резкому агрегированию.

Неорганические дисперсанты способны сохраняться в порошках при температурах выше 600 °С. Широкое распространение получили сульфат-ионы в качестве неорганического дисперсанта при синтезе полуторных оксидов. В наибольшей степени изучена добавка сульфат-ионов при изготовлении иттриевой керамики. Получают низкоагломерированные нанопорошки оксида иттрия (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) путем термического разложения сульфатно-допированного прекурсора.

Остаточные сульфат-ионы замедляли поверхностную диффузию при термообработке, сохраняя квазисферическую морфологию и низкую степень агрегации нанопорошков  $Y_2O_3$ . Нанопорошки иттрия, легированные сульфатом, со средним размером частиц  $53\pm13$  нм обладали улучшенной спекаемостью по сравнению с нелегированными за счет более мелкого размера частиц, более узкого распределения частиц и меньшей степени агломерации [25]. Икегами и др. [26] также показали, что как старение гидроксида иттрия при температурах ниже комнатной, так и легирование сульфат-ионами необходимы для изготовления высокоспекаемых порошков оксида иттрия.

Изготовление плотной керамики из стабилизированного диоксида циркония достигается с помощью использования наноразмерных порошков, свободных от прочных агрегатов. При осаждении сульфата циркония, сера, присутствующая как примесь, может быть удалена из стабилизированных порошков диоксида циркония при прокаливании при повышенных температурах (более 1000 °C), уменьшая удельную площадь поверхности этих порошков и, следовательно, скорость уплотнения. Однако было показано, что присутствие серы не всегда вредно для производства циркониевой керамики, и позволяет прокаливать соосажденные порошки при 800 °C. Оптимизация режимов изготовления керамики из стабилизированных 3 мол. % иттрия порошков диоксида циркония показала, что при низкой плотности заготовки наблюдается медленное снижение выделяемого газа SO<sub>3</sub> во время спекания при высокой температуре. Этот результат был связан с медленным уплотнения заготовки, что в целом приводит к снижению пористости конечной керамики. Так была достигнута плотность до 98 % от теоретической при изготовлении керамики из гранулированных порошков методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием при 1500 °C в течение 1 ч [27]. Таким образом, этап синтеза порошковых материалов является определяющим для формирования однородной структуры, высокой плотности и прочности керамических материалов.

#### 1.4 Методы синтеза порошков на основе диоксида циркония

В целом, все методы синтеза керамических порошков можно разделить на три категории: механические, физические и химические методы [28]. Механические методы включают в себя помол в мельницах различного типа: шаровых, вибрационных, центробежных, планетарных мельницах, в которых исходному материалу передается энергия для уменьшения размера частиц. Порошок помещают в стационарный резервуар с измельчающей средой. Частицы исходного сырья, перемешиваемые вращающимся с высокой скоростью валом или мелющими телами, измельчаются во время столкновений носителя с носителем и носителя со стенкой. Хрупкие материалы имеют тенденцию разрушаться при механическом воздействии, в то время как процесса измельчения зависит от количества энергии, передаваемой от измельчающей среды к порошку [29].

Физические методы, как правило, основаны на формировании частиц оксидного порошка в газовой фазе, либо в разреженной атмосфере при воздействии высоких температур. Порошки оксидов металлов могут быть синтезированы путем окисления частиц металла, полученных обычным методом испарения-конденсации или путем осуществления испаренияконденсации в химически активном газе. Могут быть использованы более сложные методы, такие как индуктивный нагрев, лазерный нагрев, дуговой разряд и распыление [29].

Существует множество химических методов синтеза порошков. Синтез из жидких растворов включает химические реакции, которые приводят к образованию твердой фазы. Процесс начинается с образования зародышей твердой фазы, за которыми следует рост или агрегация зародышей, что является термодинамически благоприятным процессом из-за уменьшения удельной поверхностной энергии. Метод может обеспечить равномерное и контролируемое распределение частиц по форме и размерам [29]. Химические подходы к синтезу порошков оксидов металлов можно классифицировать по трем категориям: (1) химия в объемной жидкой фазе; (2) химия между гетерогенными фазами; и (3) химия в капле, в зависимости от места, где происходят химические реакции с образованием частиц [30]. Например, в статье [31] показано, что композиционные материалы, полученные из гидратированного диоксида циркония, осажденного при различных значениях pH, существенно различаются по своим свойствам. Предположительно, это связано с адсорбцией в процессе синтеза различных типов катионов или анионов, которые существенно влияют на агломерацию порошков как в процессе осаждения, так и в ходе последующей обработки.

Порошок нанокристаллического диоксида циркония получали методом прямого осаждения путем смешения нитрата цирконила, этанола, полиэтиленгликоля, последующего нагрева смеси до 80 °C и промывки этанолом [32]. Также известен способ прямого осаждения оксихлорида циркония гидроксидом натрия до значения pH=8, с последующим помещением в автоклав при температуре 110°C в течение нескольких часов с последующей промывкой дистиллированной водой и этанолом для уменьшения агломерации [33]. В работе [34] сообщалось о получении стабилизированных порошков диоксида циркония методом низкотемпературного химического синтеза с совместным осаждением с использованием гидрокарбоната аммония в качестве соосадителя. Были получены крупные блочные порошки осколочной формы с размером частиц от 52 до 141 мкм.

Гидротермальный метод широко используется для синтеза различных наноматериалов с высокой чистотой и контролируемой микроструктурой. Метод заключается в проведении гетерогенных химических реакций в водном растворе при температурах выше комнатной и давлениях выше атмосферного: приготавливают раствор прекурсоров диоксида циркония и стабилизатора; вносят раствор основания для получения гидроксидов; осуществляют гидротермальную обработку суспензий гидроксидов [35]. Преимуществом является эффективный контроль над размером и формой наноструктур при относительно низкой температуре реакции, предотвращающей прочную агрегацию наночастиц и сохраненяющей высокую чистоту конечного продукта. Большинство существующих гидротермальных способов получения наночастиц ZrO<sub>2</sub> связаны с обработкой осадка гидратированного диоксида циркония, образованного в результате реакции основания и соли циркония. Однако большинство приготовленных образцов обладают плохой диспергируемостью, что ограничивает эффективное применение наночастиц ZrO<sub>2</sub> во многих областях [36, 37]. Стабилизированные иттрием порошки и пленки диоксида циркония с размерами кристаллитов в диапазоне 6-22 нм были получены из пероксидов Zr (IV) путем гидротермальной кристаллизации в диапазоне температур 125-200 °С [38].

Эмульсионные методы позволяют получать частицы правильной сферической формы в широком диапазоне размеров от нескольких мкм до 1-2 мм [39]. Монодисперсные порошки образуются в результате гелирования капель стабильных микронных эмульсий, а также в результате внутреннего гелеобразования относительно крупных капель, подаваемых в дисперсионную среду. При разложении аэрозолей преимущественно получают микросферы с размерами от нескольких нанометров до нескольких микрометров [40].

Золь-гель метод, основанный на гидролизе алкоксидов циркония, позволяет синтезировать практически монодисперсные микросферы размером от сотен нанометров до нескольких микрометров [41]. Метод основан на превращении раствора предшественника в твердое вещество в результате реакций полимеризации, индуцируемых водой. При гидролизе образуется золь, который в основном представляет собой дисперсию коллоидных частиц в жидкости, а сгущение приводит к образованию геля, выпаривание геля формирует ксерогель. Основные стадии золь-гель метода показаны на рисунке 1.11 [42].



Рисунок 1.11 – Основые стадии золь-гель метода

Крупнейшие мировые производители широко используют золь-гель метод для получения порошков на основе диоксида циркония для изготовления высокоплотной. Компания Tosoh Corporation (Япония) имеет множество патентов [43-52] по синтезу порошков на основе оксида циркония и их спеканию. В основе синтеза порошков лежит технология [46], согласно которой водный раствор гидроксида калия добавляли к водному раствору оксихлорида циркония с концентрацией 0,4 моль/л для получения водного раствора, имеющего отношение молярных концентраций [OH]/[Zr]=0,02. Затем проводили реакцию гидролиза этого раствора путем перемешивания в колбе, снабженной обратным холодильником, при температуре кипения в течение 350 часов. К полученному золю гидратированного диоксида циркония добавляли дистиллированную воду для приготовления раствора, имеющего концентрацию 0,3 моль/л в пересчете на концентрацию диоксида циркония. Этот раствор использовали в качестве исходного для проведения реакции гидролиза при температуре кипения в течение 200 часов, периодически сливая 5 % по объему раствора из реакционного сосуда и добавляя водный раствор оксихлорида циркония, к которому вливали 0,3 моль/л водного раствора гидроксида натрия. К золю гидратированного диоксида циркония прибавляли хлорид иттрия, чтобы получить концентрацию иттрия 3 мол. %, полученную смесь сушили и прокаливали при температуре 1140 °C в течение 2 часов. Полученный прокаленный порошок промывали водой. После этого добавляли золь оксида алюминия с диаметром частиц 0,015 мкм в количестве 0,10 мас. % в пересчете на содержание оксида алюминия. Суспензию мололи в вибрационной мельнице в течение 24 часов с последующей процедурой распылительной сушки.

Компания Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo (DKKK) (Япония), выпускающая порошки на основе диоксида циркония, предлагает способы синтеза порошков с приготовлением на первой стадии основного сульфата циркония [53,54]. При приготовлении основного сульфата циркония сульфатизирующий агент и раствор соли циркония нагревают по отдельности и выдерживают при температуре от 75 до 98 °C, после чего их смешивают (при этом отношение Zr/SO4 находится в диапазоне от 0,3 до 0,8). Затем проводят осаждение гидратированного оксида циркония до значений pH, равных от 10 до 12. Полученный гидратированный оксид циркония промывают нагретой водой и обжигают при температуре от 1000 до 1200 °C, после чего вводят оксид алюминия и подвергают помолу в течение 30 часов до среднего диаметра частиц в диапазоне от 0,32 до 0,75 мкм [53].

## 1.5 Особенности применения метода контролируемого двухструйного осаждения для синтеза порошков диоксида циркония

Метод контролируемого двухструйного осаждения (КДО) основан на образовании первичных частиц с последующим ростом этих частиц во время контролируемого введения реагентов в реакционный объем либо по механизму созревания Оствальда, либо путем послойной агрегации нестабильных коллоидных частиц [55]. Порошковые материалы с контролируемой дисперсией, морфологией и фазовым составом могут быть получены путем точного регулирования рН осаждения, степени пересыщения, продолжительности и температуры [55-57]. На рисунке 1.12 приведена схема установки для контролируемого двухструйного осаждения при постоянном значении рН [58]. Метод КДО получил широкое развитие для синтеза монодисперсных наноразмерных кристаллов галогенидов серебра для фотографической промышленности [59, 60]. Благодаря неоспоримым преимуществам и простоте оборудования этот метод широко используется для промышленного производства фотоматериалов с 1960-х годов [61]. Позже метод КДО был успешно адаптирован для синтеза сложных смешанных гидроксидов, таких как слоистые двойные гидроксиды Mg-Al, Ca-Al, Zn-Cr [62], а также слоистые гидроксиды РЗЭ [63]. Благодаря точному контролю значения рН в реакторе смешивания способ обеспечивает совместное осаждение разнородных катионов металлов [64]. Также метод КДО был успешно использован для синтеза монодисперсных осадков, включая наноразмерные порошки фторида кальция [65]. Недавно было обнаружено явление послойной агрегации частиц гидратированного оксида циркония в узком диапазоне значений рН КДО и продемонстрирована возможность получения этим способом монодисперсных порошков диоксида циркония [66]. Таким образом, метод КДО обладает большим потенциалом для синтеза широкого спектра порошковых материалов с контролируемыми свойствами [67, 68].



Рисунок 1.12 – Схема установки для контролируемого двухструйного осаждения [58]

В недавних работах [69-72] было показано, что добавка сульфат-ионов перед соосаждением гидратированного диоксида циркония и иттрия методом КДО позволяет снизить размер частиц стабилизированного диоксида циркония (7 мас. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) до среднего диаметра 1 мкм с небольшим количеством фракции диаметром 10-20 мкм после обжига 800-1000 °C. В то же время, на свойства порошков на основе диоксида циркония, осажденных методом КДО с последующим обжигом при 600 °C, оказывает влияние способ добавки серной кислоты как прекурсора сульфат-ионов перед КДО. Так, при введении серной кислоты в полимеризованный раствор нитрата цирконила, после обжига формируются оксиды с удельной поверхностью ~140 м<sup>2</sup>/г, при совместном нагреве серной кислоты и нитрата цирконила – только около 90 м<sup>2</sup>/г, при введении серной кислоты в неполимеризованный раствор – около 100 м<sup>2</sup>/г [73].

Размер частиц будет гидратированного диоксида циркония сильно зависит от относительной скорости образования зародышей и роста частиц. Высокая степень дисперсии достигается при быстром зародышеобразовании и медленном росте. Рост частиц будет зависеть, в частности, от следующих условий: температура (скорость агрегирования увеличивается при повышении температуры); близость pH процесса к значению pH точки нулевого заряда (pH<sub>TH3</sub>); концентрация реагентов и лигандов; вязкость раствора (определяет скорость диффузии реагентов), количество реакционноспособных или адсорбирующих примесей, структура реагентов (т. е. стерические затруднения реакций), стабильность образовавшегося золя (т. е. агрегация частиц) [74].

Метод КДО обладает рядом преимуществ: быстрое осаждение с использованием растворов с высокой концентрацией [75], простое технологическое оборудование, простое масштабирование и реализация непрерывного процесса, контролируемые условия синтеза, обеспечивающие воспроизводимость свойств порошков, возможность получать порошки с принципиально разными свойствами одним методом путем регулирования значений pH осаждения [76-80].

#### 1.6 Применение и свойства материалов на основе диоксида циркония

Керамические материалы на основе диоксида циркония применяют во многих сферах техники, промышленности и медицины [81] благодаря уникальному сочетанию свойств. В аэрокосмической, автомобильной, морской, энергетической и других областях инженерных применений диоксид циркония (чистый и легированный) используют в качестве миниатюрных устройств для микроэлектроники, пьезоэлектрического материала для компонентов исполнительных механизмов, трехмерного каркаса для тканевой инженерии, электромагнитной полосковой антенны, электромеханических датчиков, предметов домашнего обихода благодаря

высокой ионной проводимости, термической и химической стабильности, механической прочности, высокой ударной вязкости и хороших теплоизоляционных свойств [82]. Стабилизированный диоксид циркония широко применяют для изготовления режущих инструментов, сопел и подшипников благодаря высокой прочности и высокой ударной вязкости [83]. Выдающиеся механические свойства (например, прочность на сжатие около 2000 МПа, прочность на изгиб 900–1200 МПа и вязкость разрушения 5–10 МПа м<sup>1/2</sup>) делают керамику из диоксида циркония подходящей для многочисленных применений, в том числе для изготовления нагревательных элементов и кислородных датчиков, резьбонаправляющих устройств, кулачков, уплотнений, клапанов и рабочих колес насосов с отличной производительностью [84].

стабилизированный является наиболее Диоксид циркония, оксидом иттрия, распространенным электролитным материалом для твердооксидных топливных элементов (из-за его высокой ионной проводимости и электронного сопротивления в широком диапазоне парциальных давлений кислорода. Кроме того, он химически стабилен при высоких температурах в окислительной и восстановительной атмосферах, химически и механически совместим с другими компонентами ячейки и газонепроницаем [85]. Помимо этого, наночастицы циркония используют В керамической промышленности получения диоксида ДЛЯ высококачественных керамических материалов, материалов для хранения газообразного водорода, датчиков кислорода, компонентов нано- и микроэлектроники и электрокатализаторов [83].

Благодаря своей высокой прочности, вязкости разрушения, твердости и стойкости к тепловому удару стабилизированный ZrO<sub>2</sub> используют в качестве футеровки деталей двигателей внутреннего сгорания и штампов для волочения проволоки. Низкая теплопроводность вместе с относительно высоким коэффициентом теплового расширения позволяет использовать высокотемпературные модификации ZrO<sub>2</sub> (тетрагональные и кубические) в термобарьерных покрытиях [86].

На основе диоксида циркония создают оптические покрытия, сенсоры, катализаторы и носители катализаторов. Оксиды циркония являются основными компонентами трехкомпонентных катализаторов, которые используют для удаления CO, NO<sub>x</sub> и углеводородов из автомобильных выхлопных газов [87]. Поскольку цирконий имеет решетку с множеством вакансий, он является хорошим ионным проводником при высоких температурах. Эти вакансии позволили использовать его в качестве датчика кислорода для измерения соотношения воздухтопливо в двигателях внутреннего сгорания с целью контроля выбросов NO<sub>x</sub>, CO и углеводородных соединений. Вышеупомянутое свойство диоксида циркония также используется в кислородных насосах, твердооксидных топливных элементах и электролизе [88]. Цирконий содержащие катализаторы используют в окислительно-восстановительных реакциях, реакциях

дегидратации, изомеризации, алкилирования, селективного окисления и полного окисления углеводородов; полимеризации; оксихлорирования; парового риформинга; синтеза Фишера-Тропша и т. п. Такое широкое использование цирконийсодержащих оксидных систем обусловлено разнообразием и структурными особенностями модификаций ZrO<sub>2</sub> [89].

С развитием современных технологий различные формы соединений циркония широко используют и при обработке загрязняющих веществ прибегая к различным процессам. В промышленности соли циркония обычно применяют для сшивания водорастворимых макромолекул, таких как ПВХ, глиоксаль, глутаральдегид и т. д. ввиду экологичности, устойчивости к различным химическим веществам и высокой стабильности. В процессах очистки для обеззараживания воды используют различные формы циркония, которые играют важную роль в качестве коагулянта, адсорбента, фотокатализатора, ионообменника или иммуносенсора в процессе лечения [83].

Биокерамика, которая в настоящее время применяется в медицине и стоматологии, была разработана на основе конструкционных материалов, используемых в аэрокосмической и военной бронетехнике, в соответствии с дополнительными требованиями биосовместимости [90]. Перспективное использование керамики на основе диоксида циркония в медицине направлено на восстановление костной ткани, изготовление ортопедических имплантов [91], имплантов коленных суставов, костных винтов [92], а также в качестве шаровых головок для тотального эндопротезирования тазобедренного сустава [86]. Эстетические, биологические, механические и оптические характеристики керамики на основе диоксида циркония обусловливает успешное применение в стоматологических клиниках – коронки, мосты, имплантаты и виниры, в качестве каркаса для реставрации зубов или, в последнее время, в качестве монолитной полноконтурной реставрации [84, 93]. CAD/CAM (компьютерное моделирования зубных имплантов – специалист подготавливает модель реставрации зуба в программном обеспечении и передает информацию на фрезерный станок для обработки заготовки под управлением компьютера [94].

Значительная доля потребляемой в РФ продукции на основе диоксида циркония приходится на импортные поставки, основной – больше половины – объем приходится на порошки для плазменного напыления, используемые предприятиями авиакосмической промышленности, порошки для изготовления зубных имплантов и зубные протезы. С развитием CAD/CAM технологии, тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный 3 мол. % иттрия, обладающий исключительными механическими свойствами – высочайшей прочностью (способностью предотвращать образование трещин) и ударной вязкостью (способностью обеспечивать устойчивость к повреждениям при образовании трещин), стал наиболее

востребованным на рынке [95]. Однако, технология синтеза таких порошков, обеспечивающая требуемые свойства керамики, отсутствует в РФ, что подтверждается письмом заинтересованности крупнейшего предприятия по производству диоксида циркония в России АО «Чепецкий механический завод» (Приложение А). Основными иностранными производителями высокочистого стабилизированного диоксида циркония являются компании Tosoh (Япония), DKKK (Япония) и Saint-Gobain (Франция) [96].

Компания Tosoh Corporation – крупнейший в мире производитель высокочистого порошка диоксида циркония химическим способом. Tosoh начала производить порошок диоксида циркония в 1983 г., мощность на момент начала производства составляла 200 т в год, в 1996 г. она была увеличена до 370 т в год. В дальнейшем мощности по выпуску порошка диоксида циркония расширены до 620 т, а в 2001 г. в связи со спросом на эту продукцию - увеличены до 1300 т. В конце 2009 г. мощность была увеличена ещё в 2 раза. Порошки компании применяются в широких областях от медицинской и тонкой керамики до технической керамики. Считается, что Tosoh занимает до 90 % рынка диоксида циркония для использования в оптико-волоконной технике [96].

Уникальность керамики, изготовленной из порошка компании Tosoh, заключается прежде всего в непревзойденной однородности структуры и воспроизводимости свойств. Однако, порошки имеют высокую стоимость на рынке – около 120 \$/кг для крупных партий и около 500 \$/кг для мелких партий. Серия TZ, на основе оксида циркония подразделяется на классы, представленные в таблице 1.1 [96, 97].

Марки	TZ-3Y-E (3 мол. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,25 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	ТZ-4Y, TZ-6Y, TZ-8Y, TZ-10Y (4 до 10 мол. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Марки с индексом "В" и индексом "S" (3-10 мол. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0-0,25 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Свойства материалов	Мелкокристаллическая зернистая структура, которая обеспечивает высокую прочность, вязкость разрушения, стойкость к износу и старению.	Равномерная дисперсия порошков, повышенная кислородно-ионная проводимость и теплоизоляционные свойства.	Предназначены для механического прессования и холодного изостатического прессования ("В"). Характеризуются низкой
Применение материалов	Изготовление промышленных деталей и изделий повседневного спроса.	Датчики кислорода, электролиты в твердооксидных топливных элементах, материалы для теплоизоляции.	площадью поверхности, предназначены для литья под давлением, ленточном литье и других способах формования ("S").

Таблица 1.1 – Марки порошков компании Tosoh серии TZ

Порошок марки TZ-3YB от корпорации Tosoh (Токио, Япония) выпускается в больших объемах и отвечает основным требованиям биосовместимости. Биосовместимость была
установлена с помощью гистологического анализа, соответствие нормам ISO позволяет применять порошок для изготовления имплантов головок бедренных костей тазобедренного сустава, штифтов для корневых каналов зубов для девитальных фиксаторов и абатментов для зубных имплантатов [98, 99].

ZrO<sub>2</sub> признан идеальным керамическим материалом как в фундаментальных, так и в прикладных исследованиях. Последние публикации в основном сосредоточены на контролируемом получении порошков ZrO<sub>2</sub> с различным размером и формой частиц, а также соотношением фаз путем регулирования температуры, времени, pH, концентрации растворителя или реагента осадителя в реакционной системе путем использования некоторых специальных агентов и органических добавок. Разработка простого и эффективного подхода к синтезу порошков ZrO<sub>2</sub> контролируемого размера с высокой степенью кристалличности по-прежнему остается сложной задачей [100].

#### Выводы по главе 1

1 Керамика на основе диоксида циркония находит широкое применение в различных областях, таких как: медицина, автомобилестроение, химическое и энергетическое машиностроение, ракетостроение и авиастроение. Для медицинского применения требуются порошковые материалы на основе диоксида циркония для изготовления керамики с однородной структурой и обладающей высокой плотностью, прочностью, ударной вязкостью. Существует проблема отсутствия в РФ технологии производства порошков на основе диоксида циркония для на основе диоксида циркония и высокопрочной керамики, отвечающих текущему мировому уровню науки и техники.

2 Стадии формования и спекания оказывают наибольшее влияние на получение плотной керамики из диоксида циркония с однородной структурой. Использование гранулированных порошков, являющихся слабосвязанными агломератами частиц субмикронного размера, существенно облегчает стадию формования керамических заготовок. Рассмотрены механизмы обеспечения электрокинетической стабилизации дисперсных порошков, а также механизмы влияния добавки дисперсантов для получения стабильных слабоагломерированных порошков на основе диоксида циркония. Обнаружены свидетельства, что добавка сульфат-ионов к гидратированному диоксиду циркония может повышать дисперсность порошков диоксида циркония, а также плотность керамики, изготовленной на их основе.

3 Подробно описаны способы получения порошков на основе диоксида циркония для изготовления высокоплотной керамики лидирующих на рынке компаний Tosoh Corporation и DKKK и изучены способы синтеза порошковых материалов. Однако, вопрос о наборе свойств порошков диоксида циркония для получения высокоплотной керамики остался открытым.

Поэтому комплексное исследование влияния свойств порошков на основе диоксида циркония на механические характеристики керамики является актуальным.

4 Проведенный литературный обзор показал преимущества применения метода контролируемого двухструйного осаждения для получения порошков на основе диоксида циркония. Для достижения цели работы был выбран именно этот способ синтеза порошков. Метод является простым, не требует сложного оборудования, обеспечивает воспроизводимость свойств получаемых порошков за счет неизменных условий на протяжении всего процесса осаждения, а также позволяет получать порошки с существенно различными свойствами: гранулометрическим составом частиц, формой, удельной поверхностью и пористостью.

#### 2 МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

В главе приведено описание синтеза порошков диоксида циркония методом контролируемого двухструйного осаждения при постоянном значении pH из раствора нитрата цирконила и оксосульфата циркония. Представлены методики обработки гидратированных осадков и исследования свойств ксерогелей и оксидов диоксида циркония. Описаны стадии гранулирования полученных порошков и изготовления керамики на их основе. Приведены методики определения механических характеристик керамики.

#### 2.1 Методики синтеза порошков диоксида циркония

#### 2.1.1 Сырьевые материалы

При синтезе порошков на основе диоксида циркония, а также при изготовлении керамики использовали следующие реагенты:

1 оксокарбонат циркония (ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> 38-42 %, Homing International Co., Китай);

- 2 азотная кислота, концентрированная, марки ХЧ, ГОСТ 4461-77;
- 3 аммоний азотнокислый, марки ХЧ, ГОСТ 22867-77;

4 водный раствор аммиака концентрированный (плотность 0,9 г/см<sup>3</sup>) (ЧДА) ГОСТ 3760-79;

- 5 серная кислота концентрированная (плотность 1,8 г/см<sup>3</sup>) (ос. ч) ГОСТ 14262-78;
- 6 оксид иттрия (чистота 99,9 %, марка REO-Y, Wanfeng technology, Китай);
- 7 оксид алюминия марки ТМ 100 (Sasol, Германия);
- 8 органический дисперсант Nopcall 5200 (Япония);
- 9 вода дистиллированная.

## 2.1.2 Синтез порошков диоксида циркония методом контролируемого двухструйного осаждения при постоянном значении рН

На первой стадии синтеза порошков диоксида циркония методом контролируемого двухструйного осаждения готовили раствор нитрата цирконила путем растворения основного карбоната циркония в азотной кислоте с добавлением дистиллированной воды (стехиометрическое количество по отношению к цирконию). После определения концентрации циркония в растворе гравиметрическим методом раствор разбавляли дистиллированной водой до достижения концентрации ZrO<sub>2</sub> 1 моль/л. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака с концентрацией 10 мас. %. Осаждение проводили в стеклянном реакторе при комнатной температуре при постоянном перемешивании со скоростью 300 об/мин верхнеприводной мешалкой. Значение pH осаждения поддерживали на постоянных уровнях от 3

до 8 с шагом в 1 единицу, отклонение от заданного значения в ходе осаждения не превышало 0,2 единиц. Образцы обозначили как «Zr-pH», где вместо «pH» указано соответствующее значение pH осаждения. В качестве начального объема использовали водный раствор нитрата аммония в количестве 150 мл с концентрацией 1 моль/л. Поддержание солевого фона на постоянном уровне обеспечило стабилизацию значения pH среды на начальных этапах осаждения. В ходе процесса КДО растворы нитрата цирконила и аммиака одновременно подавали по каплям в реакционный объем при помощи перистальтических насосов. Скорость подачи раствора нитрата цирконила была постоянной и составляла 5 мл/мин. Поддержание значения рН реакционного объёма на постоянном уровне осуществляли за счет регулирования подачи раствора аммиака при использовании автоматической системы управления, снабженной электромагнитным клапаном, связанным с перистальтическим насосом подачи осадителя и pH-метром. По окончании осаждения (после 200 минут), полученные осадки гидратированного диоксида циркония фильтровали на нутч-фильтре, сушили при температуре 40 °C в течение суток в сушильном шкафу для получения ксерогелей гидратированного диоксида циркония и затем обжигали при 800 °С в течение 2 часов. Схема получения порошков диоксида циркония методом КДО при постоянном значении рН приведена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Схема синтеза порошков диоксида циркония

# 2.1.3 Синтез сульфатированных порошков диоксида циркония методом контролируемого двухструйного осаждения при постоянном значении pH

На первой стадии синтеза сульфатированных порошков диоксида циркония готовили суспензию основного сульфата циркония. Для этого раствор нитрата цирконила приготовленный также, как описано в п.п. 2.1.2 нагревали до температуры 80 °C, выдерживали при этой

температуре в течение 1 часа, охлаждали до комнатной температуры, затем при перемешивании к раствору добавляли концентрированную серную кислоту до достижения мольного соотношения  $Zr^{4+}/SO_{4^{2-}} = 1/0,5$ . После введения серной кислоты выпадал густой осадок белого цвета. Процесс выпадения сульфатированного осадка в зависимости от объема добавленной серной кислоты в раствор нитрата цирконила показан на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Процесс выпадения сульфатированного осадка в зависимости от объема добавленной серной кислоты в раствор нитрата цирконила

Схема получения сульфатированных порошков диоксида циркония приведена на рисунке 2.3. Суспензию основного сульфата циркония использовали для синтеза гидратированного диоксида циркония. С этой целью суспензию подавали в реактор, в котором за счет регулируемой подачи водного раствора аммиака поддерживали постоянное значение pH на уровнях от 3 до 8 с шагом в 1 единицу, отклонение от заданного значения в процессе осаждения не превышало 0,2.



Рисунок 2.3 - Схема синтеза сульфатированных порошков диоксида циркония

Полученные суспензии фильтровали при помощи нутч-фильтра, сушили при 40 °C в течение суток в сушильном шкафу, обжигали в муфельной печи при температуре 800 °C в течение 2 часов. Образцы обозначили как «Zr-pH-S», где вместо «pH» указано соответствующее значение pH осаждения.

#### 2.1.4 Проведение промывки и гидротермальной обработки

Часть образцов гидратированного диоксида циркония после осаждения подвергали дополнительной промывке. Суспензию фильтровали на нутч-фильтре, затем влажный осадок репульпировали в водном растворе аммиака со значением pH не ниже 8 единиц, после чего снова фильтровали. Содержание нитрат-ионов в жидкой части суспензии определяли с использованием ион-селективного электрода. Многократную промывку осадка проводили до необходимого значения pNO<sub>3</sub> в жидкой части суспензии более 2 единиц (концентрация нитрат-ионов 10<sup>-2</sup> моль/л).

После промывки осадки подвергали гидротермальной обработке. С этой целью их репульпировали в водном растворе аммиака со значением pH не ниже 8, полученные суспензии помещали в автоклав из нержавеющей стали. Автоклав с суспензиями нагревали до температуры 130 °C при давлении 0,3 МПа, затем охлаждали до комнатной температуры. После гидротермальной обработки суспензии гидратированных оксидов фильтровали, сушили и обжигали также, как описано в п.п. 2.1.2. Образцы, прошедшие промывку и ГТО, обозначили как «Zr-pH-Pg» и «Zr-pH-S-Pg», где вместо «pH» указано соответствующее значение pH осаждения.

#### 2.2 Синтез порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония

## 2.2.1 Синтез порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония без сульфат-ионов

Оксид иттрия растворяли в концентрированной азотной кислоте для получения раствора нитрата иттрия. Смесь растворов нитрата иттрия и нитрата цирконила получали при добавлении раствора нитрата иттрия к раствору нитрата цирконила в количестве 5 мас. % (в пересчете на соответствующие оксиды). Процесс осаждения гидратированных оксидов методом КДО осуществляли также, как описано в п.п. 2.1.2, однако в качестве исходного осаждаемого раствора использовали смесь растворов нитратов иттрия и циркония, а значение рН поддерживали на уровне 8 единиц, отклонение от значения составляло не более 0,2. Часть осадка гидратированного оксида циркония с гидроксидом иттрия после фильтрации сушили при 40 °C в течение суток и обжигали при температуре 900 °C в течение 2 часов. Образец обозначили как «5Y». Часть осадка гидратированного диоксида циркония с гидроксидом иттрия после

фильтрации подвергали промывке с последующей гидротермальной обработкой, как описано в п.п. 2.1.4, сушили при 40 °C в течение суток и обжигали при 900 °C в течение 2 часов. Образец обозначили как «5Y-Pg».

## 2.2.2 Синтез сульфатированных порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония

Суспензию основного сульфата циркония готовили также, как описано в п.п. 2.1.3, однако затем к суспензии основного сульфата циркония добавляли раствор нитрата иттрия в количестве 5 мас. % (в пересчете на соответствующие оксиды). Приготовленную суспензию подавали в реактор, процесс осаждения гидратированных оксидов методом КДО осуществляли также, как описано в п.п. 2.1.2, значение рН поддерживали на уровне 8 единиц. Часть сульфатированной суспензии соосажденного с иттрием гидратированного диоксида циркония после фильтрации сушили при 40 °C в течение суток и обжигали при температуре 900 °C в течение 2 часов. Образец обозначили как «5Y-S». Часть сульфатированной суспензии соосажденного с иттрием гидратированной суспензии соосажденного с иттрием гидратированной суспензии соосажденного с иттрием и обжигали при температуре 900 °C в течение 2 часов. Образец обозначили как «5Y-S». Часть сульфатированной суспензии соосажденного с иттрием гидратированной суспензии подвергали промывке с последующей гидротермальной обработкой, как описано в п.п. 2.1.4, с последующей фильтрацией сушкой и обжигом, как описано в п.п. 2.2.1. Образец обозначили как «5Y-S-Pg».

#### 2.3 Гранулирование порошков методом распылительной сушки

#### 2.3.1 Помол порошков в бисерной мельнице

С целью измельчения порошки диоксида циркония подвергали помолу в бисерной мельнице. Для этого в стакан помещали 270 мл дистиллированной воды, 94,75 г порошка диоксида циркония, 5 г оксида иттрия, 0,25 г оксида алюминия и 1,5 г органического дисперсанта Nopcall. После перемешивания полученную суспензию переносили в стакан бисерной мельницы из диоксида циркония, куда добавили 700 г помольных шаров из диоксида циркония со средним размером 3 мм. Измельчение порошков проводили при скорости вращения ротора 4000 об/мин в течение 2 часов. В процессе помола отбирали пробы для определения гранулометрического состава частиц суспензии.

С целью измельчения порошки стабилизированного иттрием диоксида циркония также подвергали помолу в бисерной мельнице. Для этого в стакан помещали 270 мл дистиллированной воды, 99,75 г порошка диоксида циркония, 0,25 г оксида алюминия и 1,5 грамма органического дисперсанта Nopcall. Дальнейшие операции проводили аналогично описанным выше для порошков диоксида циркония.

#### 2.3.2 Распылительная сушка

Гранулирование порошков проводили методом распылительной сушки. Суспензию после помола распыляли в разогретую камеру распылительной сушилки (температура горячего воздуха на выходе из сушилки составляла 170–200 °C) через пневматическую двухфазную (суспензиявоздух) распылительную форсунку. Подачу суспензии осуществляли с помощью перистальтического насоса со скоростью 10 мл/мин. Расход воздуха, подаваемого в форсунку, составлял 6 л/мин и его контролировали при помощи шарикового расходомера.

### 2.4 Изготовление керамики из гранулированных порошков методом холодного одноосного прессования

Гранулированные порошки на основе диоксида циркония в количестве 25 г засыпали в пресс-форму. Внешний вид пресс-формы представлен на рисунке 2.4. Порошки прессовали методом холодного одноосного прессования при давлении 35 МПа с выдержкой в течение 0,5–1 мин. После выпрессовки керамические заготовки имели длину 57 мм, ширину 34 мм и высоту от 5 до 6 мм.



Рисунок 2.4 – Внешний вид пресс-формы

Керамические заготовки после прессования спекали в высокотемпературной печи Nabertherm (Германия) по следующей программе: нагрев от 25 до 700 °C при скорости нагрева 110 °C/час, затем от 700 °C до 1350 °C при скорости нагрева 100 °C/час, выдержка при температуре 1350 °C в течение 2 часов, охлаждение до комнатной температуры 700 °C при скорости 100 °C/час с последующим отключением программы и охлаждением до комнатной

температуры в закрытой камере печи. Режим спекания керамических заготовок представлен на рисунке 2.5.



Рисунок 2.5 – Режим спекания керамических заготовок

В результате спекания керамические заготовки претерпевали значительную усадку 10–30 %. На рисунке 2.6 представлен внешний вид керамических заготовок до и после спекания.



Рисунок 2.6 – Внешний вид керамических заготовок, полученных из порошков диоксида циркония, до и после спекания при 1350 °C

#### 2.5 Методики исследования свойств ксерогелей и порошков диоксида циркония

Гранулометрический состав частиц порошков и суспензий определяли методом лазерной дифракции. Измерение распределения частиц по размерам проводили с помощью прибора ANALYSETTE 22 NanoTec plus компании FRITSCH в условиях водной среды при мощности насоса и ультразвука на уровне 7 единиц (по шкале от 0 до 10), соответственно, при использовании схемы прямого пропускания инфракрасного и зеленого лазера (диапазон измерения размера частиц от 0,08 до 2000 мкм).

Морфологию и форму частиц исследовали при помощи оптической микроскопии (Olympus GX-71) и при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Auriga CrossBeam (Carl Zeiss)).

Значение pH точки нулевого заряда определяли методом построения кривых массового потенциометрического титрования [101]. Для этого готовили водный раствор KNO<sub>3</sub> с концентрацией 0,1 моль/л. В часть водного раствора KNO<sub>3</sub> добавляли раствор азотной кислоты для достижения значения pH, равного 2 единицам. Этот раствор использовали для приготовления линейки суспензий из порошков диоксида циркония с концентрациями твердого 1–10–20–50 г/л. Во вторую часть водного раствора KNO<sub>3</sub> добавляли раствор гидроксида калия до достижения значения pH, равного 2 единицам. Этот раствор гидроксида калия до достижения значения pH, равного 9 единицам. Этот раствор также использовали для приготовления линейки суспензий из порошков диоксида циркония с концентрациями твердого 1–10–20–50 г/л. Во вторую часть водного раствора KNO<sub>3</sub> добавляли раствор гидроксида калия до достижения значения pH, равного 9 единицам. Этот раствор также использовали для приготовления линейки суспензий из порошков диоксида циркония с концентрациями твердого 1–10–20–50 г/л. Затем приготовленные суспензии перемешивали в течение 12 часов, значение pH суспензий измеряли при использовании pH-метра. Значение pH<sub>TH3</sub> было найдено при построении графических зависимостей «значение pH суспензии – концентрация твердого в суспензии». Значение pH точки нулевого заряда определяли как значение pH, к которому стремятся кривые массового титрования, построенные при использовании водного раствора электролита с кислым и щелочным значение pH.

Количество сульфат-ионов в порошках диоксида циркония рассчитывали по концентрации серы, которую определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 2100 DV (PerkinElmer, CША). Перед анализом полученные порошки диоксида циркония растворяли в смеси «царской водки», плавиковой кислоты и перекиси водорода.

Количество сульфат-ионов в керамических заготовках и порошках стабилизированного иттрием диоксида циркония рассчитывали по количеству серы, которое определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа при помощи спектрометра «ARL ADVANT'X 4200W».

Удельную поверхность и пористость порошков ксерогелей и оксидов измеряли при помощи метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе Quantochrome NOVA 1200Е. Площадь удельной поверхности определяли методом Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЭТ). Изотермы адсорбции/десорбции всех исследуемых образцов строили в диапазоне относительных давлений  $P/P_0$  от 0,1 до 0,99. Дегазацию образцов ксерогелей проводили при температуре 40 °C в течение 2 часов, дегазацию образцов порошков оксидов проводили при температуре 290 °C в течение 1 часа.

Дифрактограммы образцов получали на дифрактометре XPertPro MPD с твердотельным пиксельным детектором в излучении CuK<sub> $\alpha$ </sub> с использованием  $\beta$ -фильтра на вторичном пучке. Обработка выполнена методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения XPert High Score Plus. Размер области когерентного рассеяния (OKP) определяли методом Шеррера по рефлексам в малых углах рассеяния (фактор формы K = 0,9).

#### 2.6 Методики измерения механических характеристик керамических заготовок

Плотность керамических заготовок после спекания  $\rho_t$ , г/см<sup>3</sup>, определяли методом гидростатического взвешивания согласно спецификации [102]. Для этого керамические заготовки взвешивали на весах для гидростатического взвешивания Mettler Toledo XS105DU (США) (масса m<sub>1</sub>, г), затем кипятили в дистиллированной воде в течение часа, остужали до комнатной температуры и взвешивали в воде (масса m<sub>2</sub>, г). Далее с поверхности керамических заготовок удаляли влагу, после заготовки взвешивали на весах для гидростатического взвешивания (масса m<sub>3</sub>). Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho_t = M_1 / (M_3 - M_2) \cdot \rho_{\mathcal{K}}$$
 (2.1)

После расчета плотности керамических заготовок определяли относительную плотность в процентах от истинной. Истинную плотность для частично стабилизированного диоксида циркония с добавкой 5 мас. % оксида иттрия и 0,25 % оксида алюминия приняли равной 6,088 г/см<sup>3</sup> [47].

Коэффициент линейной усадки керамических заготовок определяли по величине изменения максимальных габаритных размеров до и после спекания в соответствии с формулой:

$$\mathbf{K} = (\mathbf{L}_1 - \mathbf{L}_2) \cdot 100 / \mathbf{L}_1, \tag{2.2}$$

где К – коэффициент линейной усадки (%), L<sub>1</sub> – длина образца до спекания (мм), L<sub>2</sub> – длина образца после спекания (мм). Геометрические размеры образцов до и после спекания измеряли при помощи штангенциркуля с точностью 0,05 мм.

Для измерения механической прочности методом трехточечного изгиба керамические заготовки распиливали на 4 бруска размерами (38-52)х4х3 мм. Длина бруска зависела от коэффициента линейной усадки. Затем шлифовали поверхность брусков и снимали фаски. Предел прочности определяли как среднее не менее чем по трем параллельным измерениям.

Испытания на трехточечный изгиб проводили при использовании прибора Instron 3382 со скоростью нагружения 2 мм/мин при комнатной температуре по ГОСТ 56805-2015 [103]. Предел прочности при изгибе ои, МПа, определяли по формуле:

$$\sigma_{\rm M} = {\rm M/W}, \qquad (2.3)$$

где М – наибольший изгибающий момент (М = P<sub>max</sub>·l/4, где P<sub>max</sub> – максимальная нагрузка при изгибе, H; l – расстояние между опорами, l = 30 мм); W – момент сопротивления сечения образца (W = (bh<sup>2</sup>)/6, где b, h – ширина и высота образца, мм).

Измерения твердости по Виккерсу проводили на твердомере ZHU250 компании ZwickRoell (Германия) при нагрузке на индентор, составляющей 98 Н. На каждом образце проводили по 3 параллельных измерения. Исследования выполняли в соответствии с ГОСТ 2999-75 [104]. С использованием методов статистической обработки рассчитывали средние значения твердости и доверительные интервалы измерений.

Трещиностойкость керамических заготовок определяли на твердомере ZHU250 компании ZwickRoell (Германия) при нагрузке на индентор, составляющей 98 Н. В качестве индентора использовали алмазную четырехгранную пирамидку Виккерса. После индентирования измеряли значения диагоналей отпечатков и длины трещин, распространяющихся из углов отпечатков. Расчет значений критического коэффициента интенсивности напряжений проводили по формуле в соответствии со стандартом JIS R 1607 [105]:

$$K_{IC} = 0.018 \cdot \left(\frac{E}{Hv}\right)^{0.5} \cdot \frac{P}{c^{1.5}},$$
 (2.4)

где Е – модуль Юнга, ГПа; Hv – твердость, ГПа; а – полудиагональ отпечатка индентора, мкм; Р – нагрузка при индентировании, Н; с – длина радиальной трещины, измеренная из центра отпечатка, мкм.

### 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДА ИТТРИЯ НА СТАДИИ ПОМОЛА

Порошки на основе диоксида циркония известных мировых производителей Tosoh Corporation (Япония), Daiichi Kigenso Kadaku Kogyo Co Ltd. (Япония) и Saint Gobain Group (Франция) широко применяются для изготовления керамики высокого качества. Однако сегодня в РФ отсутствуют технологии изготовления порошков стабилизированного диоксида циркония, соответствующие уровню лучших мировых аналогов. Российские компании выражают заинтересованность (приложение A, Б) в разработке технологии синтеза порошков частично стабилизированного диоксида циркония повышенного качества, пригодных для изготовления особо прочной керамики триботехнического и медицинского назначения.

Перед разработкой технологии синтеза были проведены исследования свойств порошка марки TZ-3Y-E компании Tosoh для проведения сравнительного анализа свойств различных порошков на одном оборудовании.

#### 3.1 Исследование порошка марки TZ-3Y-Е компании Tosoh Corporation

Порошки компании Tosoh для получения высокоплотной керамики на основе диоксида циркония в зависимости от назначения и температуры спекания керамики подразделяются на марки: TZ-3Y-E 1350 °C, TZ-3YB-E и TZ-3YS-E 1450 °C, TZ-3YSB-E и TZ-3YSB-C 1500 °C. Все эти марки порошков содержат основной компонент – диоксид циркония, добавку 5,15±0,2 мас. % оксида иттрия для стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония при низких температурах и добавку 0,25±0,1 мас. % оксида алюминия для снижения температуры спекания с целью получения высокоплотной керамики. Содержание примесей менее 0,1 мас. %. Порошок марки TZ-3Y-E, согласно спецификации, имеет размер ОКР 27 нм, размер первичных частиц D50 0,6 мкм, размер гранул D50 60 мкм, насыпную плотность 1,3 г/см<sup>3</sup> [102].

СЭМ-изображения порошка марки TZ-3Y-Е приведены на рисунке 3.1. Частицы этого порошка правильной сферической формы с размерами от 5 до 100 мкм (рисунок 3.1, а). Сферические агрегаты имеют относительно гладкую поверхность, при этом наблюдается налипание мелких частиц на поверхность крупных агрегатов (рисунок 3.1, в, г). Они состоят из слабосвязанных первичных частиц размером порядка 20 нм. Правильная форма агрегатов, наличие наплывов, а также данные из патентов [46, 49] позволяют предположить, что порошки были гранулированы методом распылительной сушки с целью получения легкоразрушаемых под давлением пресса агломератов. Согласно патентам, изначально был получен порошок

субмикронного размера: 0,1–0,6 мкм, который в виде суспензии затем подавался в камеру РС для сфероидизации частиц. Грануляция тонкодисперсных порошков преследует следующие цели: получение гранул, лишенных крупных воздушных пор, т. е. предварительное уплотнение порошка, улучшение сыпучести пресс-порошка, достигаемое за счет устранения в процессе грануляции тонких фракций, повышение воздухопроницаемости пресс-порошка, в результате чего удаление воздуха при прессовании облегчается. Гранулированный пресс-порошок обладает большей кажущейся плотностью и хорошими прессовочными свойствами благодаря почти полному удалению воздуха из гранул [13].



Рисунок 3.1 – СЭМ-изображения порошка марки TZ-3Y-Е при увеличении x100 (a), x500 (б), x2500 (в), x25000 (г)

Гранулометрический состав порошка TZ-3Y-E, измеренный методом лазерной дифракции без воздействия и с воздействием ультразвука, представлен на рисунке 3.2. Распределение частиц по размерам, полученное при измерении без воздействия ультразвука, полимодальное с основным пиком на 70 мкм, также в распределении присутствуют частицы размером около 1 мкм. При измерении гранулометрического состава с интенсивностью ультразвукового воздействия, равной 7 (по шкале от 0 до 10), гранулы легко разрушались на частицы размером 1 и 0,1 мкм. Таким образом, можно сделать вывод, что частицы гранул порошка TZ-3Y-E слабо связаны и легко разрушаются. Это может оказать положительное влияние на качество

прессования, потому что значимым параметром пресс-порошков является не только сферическая форма, но и способность гранул легко рассыпаться и уплотняться, при этом важна равномерность процесса уплотнения. Однородность керамических заготовок непосредственно перед спеканием во многом обусловливает отсутствие пустот и трещин в керамике.



Рисунок 3.2 – Гранулометрический состав порошка марки TZ-3Y-E без и под воздействием ультразвука

Изотерма адсорбции/десорбции азота и распределение пор по размерам порошка TZ-3Y-Е приведены на рисунке 3.3. По форме петли гистерезиса можно определить, что в образце присутствуют как цилиндрические, так и щелевидные поры [106]. Значение удельной поверхности составляет 14,2 м<sup>2</sup>/г, основной вклад в удельную поверхность вносят мезопоры. Наблюдается широкое распределение пор по размерам вплоть до 150 нм, при этом преобладают поры размерами 3–4 нм.



Рисунок 3.3 – Изотерма адсорбции/десорбции (а), распределение пор по размерам (б)

порошка ТZ-3Ү-Е

Низкие параметры удельной поверхности и пористости порошков, относительно соответствующих параметров порошков диоксида циркония, применяемых в катализе [107], косвенно указывают на высокую температуру обжига порошков оксида циркония перед стадией РС. Удельная поверхность частиц порошков в значительной степени влияет на уплотняемость порошков в ходе прессования, а также на массоперенос и диффузию в процессе спекания керамики.

Дифрактограмма порошка TZ-3Y-Е приведена на рисунке 3.4. Порошок содержит две модификации диоксида циркония: 72,5 % тетрагональной (ОКР 24 нм) и 27,5 % моноклинной. Рефлексов, относящихся к кристаллической структуре оксида иттрия, в образце не обнаружено. Интересно отметить высокое содержание моноклинной модификации диоксида циркония в исходном порошке. Это может быть обусловлено условиями синтеза порошков с использованием золь-гель технологии, образованием большого количества дефектов при продолжительном 350-часовом кипячении, а также длительным помоле после обжига порошков [46].



Рисунок 3.4 – Дифрактограмма порошка TZ-3Y-Е

Можно предположить, что оксид иттрия распределен в порошке неоднородно, а при полиморфном переходе моноклинной модификации диоксида циркония в тетрагональную при увеличении температуры в процессе спекания повышается реакционная способность и скорость реакции благодаря временной нестабильности кристаллической решетки, что является частным случаем эффекта Хедвелла [108] и способствует увеличению плотности керамики. Увеличение температуры в процессе спекания также способствует более гомогенному распределению оксида иттрия в керамике, что обеспечивает полную стабилизацию тетрагональной модификации и препятствует обратному полиморфному превращению из тетрагональной в моноклинную модификацию при охлаждении. Стоит отметить, что недавно компания DKKK запатентовала состав порошка для получения высокоплотной керамики при температуре спекания 1450 °C на

основе диоксида циркония с содержанием моноклинной модификации от 20 до 40 % [109], однако, авторы патента не приводят механизм влияния системы, содержащей две модификации на спекаемость керамики.

Таким образом, исследование свойств порошка марки TZ-3Y-E компании Tosoh Corporation позволило выявить основные целевые характеристики разрабатываемых порошков диоксида циркония. В результате поставлена задача разработки технологии синтеза порошка циркония, способного обеспечить формирование системы, состоящей диоксида ИЗ определенного соотношения тетрагональной и моноклинной модификаций. Совместное осаждения гидроксидов иттрия и циркония (5 мас. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) приводит к формированию порошков диоксида циркония тетрагональной модификации, доля моноклинной составляющей в этом случае не превышает 3-5 %. В свою очередь, чтобы в структуре порошков моноклинная фаза присутствовала в количестве ~ 30 %, необходимо создать условия для неполной стабилизации диоксида циркония. Именно поэтому на первом этапе (см. п. 3.2-3.5) было предложено добавлять оксид иттрия на стадии помола порошка диоксида циркония перед распылительной сушкой.

## **3.2** Исследование свойств керамики, изготовленной из диоксида циркония, полученного методом КДО при различных значениях рН

Основными факторами, влияющими на плотность и прочность керамики, являются параметры процесса спекания (температура, время, давление, атмосфера, скорость нагрева и охлаждения и т. д.) и свойства порошкового материала (химический состав порошковой прессовки, примеси, гомогенность, размер и форма частиц порошка, удельная поверхность, степень агломерации порошка и т. д.) [110]. Авторы отмечают, что наиболее важными параметрами порошковых материалов, применяемых для прессования, являются свойства, которые определяют уплотняемость, способность порошка к спеканию и микроструктуру керамики. Для получения изделий ответственного назначения требуются активные к спеканию порошки с высокоразвитой поверхностью, имеющие дефектную структуру и повышенную поверхностную энергию [111]. В литературе подробно рассмотрены процессы, происходящие при спекании керамики, а также приведены теоретические модели [9, 110, 112–113], и во многих источниках [47-49, 114] приведены следующие свойства порошков для изготовления высокоплотной керамики методом холодного прессования И шликерного литья: гранулированные сферические частицы размером 5–150 мкм, состоящие из первичных частиц размером 0,1–1 мкм, удельная поверхность 5–20 м<sup>2</sup>/г, насыпная плотность 1,2–1,6 г/см<sup>3</sup>. Однако актуальной задачей является определение наиболее важных свойств оксидных порошков перед стадией гранулирования для получения высокоплотной керамики.

С целью определения свойств исходных порошков, оказывающих наиболее значимое влияние на спекание и механические характеристики керамики, необходимо получать порошки диоксида циркония с принципиально различными свойствами. Несмотря на большое количество технологий синтеза порошков диоксида циркония (золь-гель метод, методы прямого и обратного осаждения, глицин-нитратного сжигания, гидротермальный синтез и т. д. [115, 116]), стоит отметить, что каждый из них разрабатывали для получения порошков с конкретными свойствами. Поэтому одним из наиболее перспективных способов целенаправленного получения порошков диоксида циркония с хорошо воспроизводимыми различными свойствами является метод контролируемого двухструйного осаждения [66, 67]. Метод отличается простотой, низкими затратами энергии, не требует сложного оборудования. Показано, что метод КДО при варьировании одного параметра – значения pH процесса осаждения – позволяет получать порошки диоксида циркония, существенно различающиеся по гранулометрическому составу, форме частиц, удельной поверхности и пористости [66, 68].

В ходе реализации выбранного метода КДО в качестве прекурсоров использовали раствор нитрата цирконила и водный раствор аммиака, продукты взаимодействия которых легко разлагаются в процессе обжига и не образуют примесей в конечном продукте. Осаждение гидратированного диоксида циркония проводили при значениях pH от 3 до 8 единиц с шагом в 1 единицу. Такой диапазон значений pH выбран, поскольку начало осаждения гидратированного диоксида циркония при pH выше 2, а осаждение при значении pH выше 8 водным раствором аммиака нецелесообразно вследствие увеличения степени пересыщения, процесс осаждения и свойства продуктов приближаются к обратному осаждению. Подробное описание методики синтеза порошков дано в разделе 2.1.2.

Средний массовый диаметр частиц D [4,3] в зависимости от pH осаждения серии образцов Zr-pH после осаждения, сушки и обжига приведены на рисунке 3.5. Показано, что после осаждения при постоянных значениях pH от 3 до 8, частицы гидратированного диоксида циркония имеют значения D [4,3] от 12 до 30 мкм. По размерам частиц после сушки и обжига можно выделить 2 группы образцов по склонности к агрегированию в результате сушки: для pH осаждения 3, 7, 8 характерна резкая агрегация частиц в процессе сушки – для образцов, осажденных при значениях pH 4, 5, 6 не происходит агрегации частиц в процессе сушки. Наиболее крупные агрегаты характерны для образцов Zr-3 и Zr-8, осаждение которых происходило при pH, отдалённых от значения pH изоэлектрической точки для гидратированного диоксида циркония, значение которого находится на уровне от 4 до 7 [19]. Вероятно, образцы при осаждении приобрели поверхностный заряд, способствующий сильной адсорбции солей на поверхности частиц, что в процессе сушки привело к агрегации. При значениях pH осаждения от

4 до 6 размеры частиц незначительно снизились в процессе сушки и обжига. Отличие в размерах частиц в зависимости от pH осаждения можно объяснить различием в механизмах агрегации частиц [68]. Осаждение при значениях pH от 4 до 6 приводит к формированию агрегатов по механизму послойного наращивания первичных частиц гидратированного диоксида циркония на уже образовавшиеся первичные частицы и агрегаты, вследствие чего формируются плотные агрегаты со скомпенсированной поверхностной энергией, которые не агломерируют в ходе сушки и обжига. Осаждение при значениях pH 3, 7, 8 приводит к формированию частиц, содержащих большое количество воды и солей, которые препятствуют формированию плотных агрегатов в процессе осаждения. При этом заряженные гидратированные частицы обладают высоким потенциалом для плотного агрегирования частиц при удалении влаги в процессе сушки и обжига.



Рисунок 3.5 – Средний массовый диаметр частиц D [4,3] в зависимости от pH осаждения серии образцов Zr-pH после осаждения, сушки и обжига

Значения удельной поверхности (рисунок 3.6, а) и объема пор (рисунок 3.6, б) для серии образцов Zr-pH после сушки и обжига, осажденных при различных значениях pH, приведены на рисунке 3.6. Показано, что ксерогели гидратированного диоксида циркония имеют удельную поверхность от 2 до 41 м<sup>2</sup>/г с минимумом для образца Zr-5 и максимумом для образца Zr-7, объем пор находится на уровне от 0,004 до 0,12 мл/г. Обжиг при 800 °C для всех образцов приводит к снижению удельной поверхности. Показано, что с ростом значения pH осаждения для серии образцов Zr-pH происходит увеличение значения удельной поверхности диоксида циркония. Для образцов Zr-3, Zr-4, Zr-5, осажденных при низких значениях pH, наблюдаются самые низкие значения удельной поверхности 1,8-2,8 м<sup>2</sup>/г. Для образцов Zr-6, Zr-7, Zr-8, осажденных при

высоких значениях pH наблюдаются относительно высокие значения удельной поверхности от 10 до 18 м<sup>2</sup>/г.

Интересно, что для группы образцов, синтезированных при значениях pH от 4 до 6, которые не агрегируют в процессе обжига, наблюдается незначительное уменьшение удельной поверхности. Для группы образцов, полученных при значениях pH 3, 7, 8, наоборот, значения удельной поверхности резко снижаются в 2–3 раза. Объем пор после обжига для образцов Zr-3, Zr-4, Zr-7 снизился в 1,5–3 раза, для образцов Zr-5 и Zr-8 возрос почти в 2 раза, а для образца Zr-6 не изменился. Изотермы адсорбции/десорбции азота и распределения пор по размерам для оксидов образцов серии Zr-pH приведены в приложении В (рисунок 1). Все образцы характеризуются IV типом изотерм по классификации ИЮПАК, характерным для мезопористых адсорбентов [117, 118]. Формы петли гистерезиса на основе анализа де Бура, проведенного в индивидуальных порах простейшей формы, для всех образцов имеют сложную комбинацию чередующихся и взаимосвязанных участков с постоянными или изменяющимися размерами пор [106].



Рисунок 3.6 – Удельная поверхность (а) и объем пор (б) образцов, осажденных при различных значениях pH серии Zr-pH

Для образца Zr-4 характерна петля типа H4, связанная с узкими щелевидными порами, образованными плоскопараллельными частицами. Для образца наиболее выраженное поглощение азота наблюдается при низких значениях P/P<sub>0</sub> – связанных с заполнением микропор, также для образца характерно узкое распределение пор по размерам с максимумом 4 нм. Для образца Zr-8 наблюдается H1 тип петли гистерезиса, характерный для корпускулярной пористой структуры, образованной сферическими частицами близкого размера с однородной упаковкой, здесь преобладают однородные поры размером около 40 нм. Для образца Zr-5 наблюдается

комбинация H1 и H4 типов петли гистерезиса, полимодальное распределение пор по размерам с максимумами при 4, 8 и 13 нм. Для остальных образцов Zr-3, Zr-6, Zr-7 наблюдается комбинация H1 и H3 типов по классификации де Бура, петля типа H3 проявляется в двух случаях: когда образуются слабосвязанные агрегаты пластинчатых частиц, или же когда сеть пор состоит из макропор, не полностью заполненных поровым конденсатом [118]. Для этих образцов распределение пор по размерам широкое, полимодальное с пиками при 4 нм для щелевидной и при 13 нм для цилиндрической формы пор.

На основании полученных результатов образцы можно разделить на 2 группы по склонности к агрегированию в процессе сушки и обжига: образцы, осажденные при рН от 4 до 6 не агрегируют, образцы, осажденные при рН 3, 7, 8 агрегируют. По значениям удельной поверхности и объема пор образцы можно также разделить на 2 группы: образцы, полученные при рН 3, 4 и 5 имеют низкие значения удельной поверхности и пористости, а полученные при рН 6, 7 и 8 – высокие. Исходя из вышеперечисленного, все синтезированные образцы можно разделить на три группы:

1) склонные к агрегации в процессе термообработки и обладающие низкими значениями удельной поверхности и объема пор (образец Zr-3);

2) не агрегирующие в процессе термообработки и обладающие низкими параметрами поверхности и пористости (Zr-4, Zr-5);

3) агрегирующие в процессе термообработки и обладающие высокими значениями удельной поверхности и пористости (образцы Zr-7, Zr-8).

Образец Zr-6 имеет комбинацию свойств, характерных как для второй, так и для третьей группы – он не агрегирует в процессе сушки и обжига и имеет высокие параметры поверхности и пористости.

Морфологию частиц определяли для образцов Zr-3, Zr-5 и Zr-8, имеющих существенно различные свойства. На рисунке 3.7 приведены СЭМ-изображения порошков диоксида циркония серии образцов Zr-pH. Частицы порошка Zr-3 (рисунок 3.7, а, г), имеют средний размер от 80 до 100 мкм, характеризуются осколочной формой и гладкой поверхностью, а также состоят из первичных частиц размером около 10–20 нм. Частицы порошка диоксида циркония Zr-5 (рисунок 3.7, б, д) представлены агрегатами глобулярной формы с диаметром от 10 до 30 мкм, состоящими из плотноупакованных первичных частиц размером около 20 нм. Частицы порошка диоксида циркония Zr-8 (рисунок 3.7, в, е) имеют осколочную форму с размером в диапазоне от 5 до 500 мкм, они состоят из плотноупакованных первичных частиц размером около 20–40 нм.



Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения диоксида циркония образцов Zr-3 (а, г), Zr-5 (б, д), Zr-8 (в, е)

В таблице 3.1 для образцов Zr-3, Zr-5, Zr-8 приведены содержание моноклинной модификации и размеры ОКР для моноклинной и тетрагональной фазы. Все образцы представлены преимущественно моноклинным диоксидом циркония. Авторами [86] отмечается, что порошок гидратированного диоксида циркония, синтезированный «мокрыми» химическими методами, всегда является рентгеноаморфным после сушки, при этом обжиг при температурах до 665 °C приводит к формированию порошков со 100 %-ой тетрагональной структурой после охлаждения до комнатной температуры. При промежуточных температурах прокаливания (650–775 °C) отмечается тетрагонально-моноклинное полиморфное превращение и после охлаждения наблюдают смесь модификаций. Термообработка при температурах 775–1000 °C приводит к образованию 100 %-ой моноклинной структуры.

Таблица 3.1 – Содержание моноклинной модификации и размеры ОКР моноклинной и тетрагональной фазы для образцов Zr-3, Zr-5 и Zr-8

Образец	Доля m-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР m-ZrO <sub>2</sub> , нм	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм
Zr-3	75	19	19
Zr-5	96	30	28
Zr-8	100	30	_

Однако в результате проведённого синтеза в полученных оксидах только в образце Zr-8 наблюдается 100 %-ая моноклинная модификация диоксида циркония, для образца Zr-5 наблюдается небольшое содержание тетрагональной структуры – 4,5 %, а образец Zr-3 содержит наибольшее количество тетрагональной модификации – 35 %. Различия в фазовом составе

порошков можно объяснить тем, что свойства частиц (крупность и удельная поверхность), получаемых при разных значениях рН осаждения, также отличаются. Так, образование гелеобразного осадка во время осаждения при значении рН равном 3 привело к формированию порошка диоксида циркония с долей тетрагональной фазы 35 %. В статье [66] показано, что с ростом рН осаждения снижается размер ОКР тетрагональной фазы гидратированного диоксида циркония, обожженного при 400 °C, вследствие его высокой удельной поверхности, пористости и большого количеством дефектов в ксерогелях. Можно предположить, что последующее увеличение температуры обжига образца Zr-8, обладающего мелкокристаллической тетрагональной фазой, приведет к эффективной перестройке структуры с образованием моноклинной модификации с высоким значением размеров кристаллитов, о чём свидетельствует значение ОКР, равное 30 нм. Для образца Zr-3 при 400 °C формируется крупнокристаллическая модификация тетрагонального диоксида циркония, что можно объяснить быстрым протеканием процессов оляции в ходе сушки [66] и низкой удельной поверхностью ксерогелей. Крупным кристаллам тетрагональной модификации труднее перестроиться в моноклинную структуру, поэтому для образца Zr-3 наблюдается сохранение метастабильной тетрагональной структуры диоксида циркония с относительно низкими значениями размеров ОКР на уровне 19 нм. Авторы статьи [119] также наблюдали подобные закономерности: порошок, гидратированного диоксида циркония, осаждённый методом прямого осаждения до значения рН 2,95, после 15,5 часов нагревания при температуре 500 °C содержал около 73 % тетрагональной модификации.

На рисунке 3.8 приведена зависимость значений рН<sub>ТН3</sub> порошков диоксида циркония серии Zr-pH от pH осаждения. Для всех оксидов pH<sub>TH3</sub> находится в диапазоне от 7 до 8,5, различиями можно пренебречь.



Рисунок 3.8 – Зависимость значений рH<sub>TH3</sub> порошков диоксида циркония серии Zr-pH от pH осаждения

Полученные данные согласуются с данными литературных источников, где большинство измерений попадают в диапазон 5,8–8,3 единиц [120], а для чистого моноклинного диоксида циркония, прокаленного при 850 °C, pHTH3 равна 7,7 [121]. Для порошка компании Tosoh (3 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pH<sub>TH3</sub> находится на уровне 7,2–7,5 [120, 122], для образца TZ-3Y-E (Tosoh) pH<sub>TH3</sub> – 7,7 единиц [123]. Щелочные значения pH<sub>TH3</sub> образцов будут оказывать влияние на эффективность помола образцов в водной среде и свойства суспензии перед стадией PC.

Керамические заготовки на основе синтезированных порошков формовали методом холодного одноосного прессования. Важно отметить, что формование порошков перед спеканием является важным этапом для обеспечения плотного контакта поверхности частиц друг с другом, что положительно сказывается на спекаемости заготовок. Производители порошков для прессования гранулируют порошки перед формованием с целью получения однородного распределения порошка в пресс-форме. В процессе прессования гранулы разрушаются, благодаря чему обеспечивается плотный контакт частиц и облегчается спекание. Использование мелкодисперсных и устойчивых к разрушению крупных частиц отрицательно сказывается на процессе прессования. При использовании для прессования порошков с размером частиц менее 5 мкм происходит попадание мелких частиц в зазор между пунсоном и матрицей пресс-формы, что затрудняет процесс выпрессовки и снижает срок службы пресс-формы. При использовании прочно агрегированных порошков нерегулярной формы в процессе прессования формируется заготовка с неоднородной плотностью вследствие неравномерного разрушения и уплотнения агрегатов. В свою очередь, неоднородная плотность заготовки приводит к неравномерной усадке керамики в процессе спекания, что вызывает снижение плотности и образование трещин. Однородная плотность заготовки может быть обеспечена за счет использования при прессовании слабосвязанных агрегированных порошков, которые равномерно разрушаются и уплотняются в процессе прессования. Помимо этого, агрегированные порошки должны иметь сферическую форму и размер частиц в диапазоне от 5 до 150 мкм, что обеспечивает равномерное распределение частиц по пресс-форме в ходе засыпания. При этом, необходимо отметить, что порошки TZ-3Y-E состоят из первичных частиц размером около 50 нм и обеспечивают высокую плотность в процессе спекания.

Синтезированные порошки имеют большой размер частиц (до 150 мкм), поэтому непосредственно перед стадией РС производили помол синтезированных порошков диоксида циркония в бисерной мельнице, как описано в п.п. 2.3.1. На рисунке 3.9 приведены СЭМизображения коммерческих порошков оксида иттрия (рисунок 3.9, а, в) и оксида алюминия (рисунок 3.9, б, г), соответственно. Оксид иттрия представлен многогранными частицами с диаметром от 5 до 20 мкм со слоистой морфологией. Оксид алюминия представлен сферическими гранулами со средним размером от 1 до 6 мкм, состоящими из первичных частиц размером до 10 нм.



Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения коммерческих порошков оксида иттрия (a, в) и оксида алюминия (б, г)

Добавку оксида иттрия (5 мас. %) вводят с целью стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония. Небольшую добавку оксида алюминия (0,25 мас. %) используют для снижения температуры спекания керамики за счет изменения механизмов массопереноса при пониженной температуре [124-126]. На рисунке 3.10 показана схема влияния 0,25 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на спекание керамики [124]. Оксид алюминия, обладающий высокой удельной поверхностью (~200 м<sup>2</sup>/г) и субмикронным диаметром частиц, равномерно распределяется по объему порошковой смеси, препятствуя образованию шеек между частицами и их сближению при спекании (<1000 °C). При повышении температуры (≈1000 °C) частицы при спекании начинают сближаться, между ними формируются шейки, возрастает поверхностная взаимная диффузия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>. При температуре выше 1000 °C начинает преобладать механизм объемной диффузии. Это приводит к значительному росту скорости уплотнения за счет снижения энергии активации объемной диффузии.

Известно, что без иттрия растворимость  $Al_2O_3$  в  $ZrO_2$  невелика и при 1300 °C составляет всего ~0,1 %. Однако, в том случае, когда спекают тонкодисперсные порошки оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $Y_2O_3$ ), то оксид алюминия начинает растворяться в оксиде циркония уже при температуре ~1000 °C. Чем больше будет количество вводимого оксида алюминия, тем выше будет скорость уплотнения керамики. Но высокое содержание оксида алюминия приводит к его сегрегации на поверхности частиц оксида циркония [124, 125]. Поэтому в синтезируемые порошки оксид алюминия вводили в количестве 0,25 мас. %.



Рисунок 3.10 – Схема влияния 0,25 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на спекание керамики

Помол порошков в бисерной мельнице вели в течение двух часов. В процессе помола отбирали пробы суспензии с целью оценки среднего диаметра частиц. Зависимость значений среднего массового диаметра частиц от длительности помола для порошков серии Zr-pH приведены на рисунке 3.11. Все порошки несмотря на то, что имели разный исходный размер частиц после обжига, измельчались в бисерной мельнице до среднего размера менее 4 мкм. Хуже всего подвергался помолу образец Zr-3: после 120 минут помола средний размер частиц составлял 4 мкм. Это свидетельствует о том, что структурные элементы агрегатов этого образца обладают наиболее прочными связями. Образцы Zr-4, Zr-5 и Zr-8, несмотря на различные размеры, форму и удельную поверхность, измельчались в бисерной мельнице до размеров 1,9 мкм. Частицы образцов Zr-6 и Zr-7 наименее прочно агрегированы, поскольку размалывались до наименьшего среднего диаметра – 1,1 мкм.



Рисунок 3.11 – Зависимость значений среднего массового диаметра частиц от длительности помола для порошков серии Zr-pH

Суспензии оксидов после помола подвергали процедуре PC с целью сфероидизации частиц, как описано в п.п. 2.3. Оптические изображения порошков Zr-3, Zr-5 и Zr-8 после PC представлены на рисунке 3.12. Порошок Zr-3 (рисунок 3.12, а) представлен гранулами эллипсовидной формы со средним размером частиц от 5 до 100 мкм, при этом наблюдается налипание мелких частиц на гранулы. Порошок Zr-5 обладают более гладкой поверхностью по сравнению с образцом Zr-3, гранулы со средним размером от 5 до 80 мкм имеют вытянутую форму. Гранулы порошка Zr-8 имеют форму эритроцитов, вероятно, ввиду высоких значений удельной поверхности и pH<sub>TH3</sub>.



Рисунок 3.12 – Оптические изображения порошков Zr-3 (a), Zr-5 (б), Zr-8 (в) после распылительной сушки

Авторами [127] было показано, что физико-химические свойства коллоидных суспензий играют важную роль в формировании несферических форм. Так, суспензия образца Zr-8 после помола имеет высокую вязкость, что вызывает сильную деформацию капель суспензии при

отрыве капли на выходе из форсунки, в потоке горячего воздуха происходит повышение вязкости, и частицы в процессе РС высыхают в форме сплюснутых сфер.

Фазовый состав серии Zr-pH и размер OKP преобладающей модификации после PC приведены в таблице 3.2. Все синтезированные порошки содержат моноклинную и тетрагональную модификации диоксида циркония, а также кубическую структуру оксида иттрия. В результате помола для образцов Zr-3 и Zr-5 оксид иттрия остается в качестве отдельной фазы. Напротив, для образца Zr-8 с наибольшим значением удельной поверхности после помола и PC наблюдается снижение доли оксида иттрия, сопровождающееся образованием тетрагональной модификации диоксида циркония, что позволяет говорить о частичной стабилизации диоксида циркония на стадии помола.

Таблица 3.2 – Фазовый состав образцов серии Zr-pH и размер ОКР преобладающей модификации после распылительной сушки

Образец	Доля m-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	Доля Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ат. %	ОКР преобладающей модификации, нм
Zr-3	90	5	5	25
Zr-5	87	8	5	28
Zr-8	91	5	4	26

Порошки после PC были спрессованы методом холодного одноосного прессования в прямоугольной пресс-форме при давлении 35 МПа, как указано в разделе 2.4. Сформованная заготовка перед спеканием представляет из себя неравновесную систему с наличием неоднородностей, пор, дефектов кристаллической решетки, несовершенств контактов между частицами и т. д. [114], что устраняется при последующем спекании керамики при температуре 1350 °C согласно режиму, описанному в разделе 2.4. В процессе спекания все образцы претерпевали усадку.

Коэффициент линейной усадки и относительная плотность керамических заготовок от pH осаждения гидратированного диоксида циркония серии Zr-pH и TZ-3Y-E (Tosoh) приведены на рисунке 3.13. Зависимости коэффициента линейной усадки и относительной плотности хорошо согласуются между собой. Керамические заготовки, изготовленные из оксидов серии Zr-pH, осажденных при значениях pH от 3 до 5, имеют самые низкие значения коэффициента усадки от 8 до 12 %, а также низкую плотность от 56 до 62 % относительно теоретической. Керамические заготовки, изготовленные из порошков, осажденных при значениях pH от 6 до 8, имеют относительно высокие значения коэффициента усадки от 19 до 21 % и относительную плотность на уровне от 68 до 78 %. Вид графиков согласуется с закономерностями изменения удельной поверхности образцов в зависимости от pH осаждения. Вероятно, значение удельной

поверхности порошков оказывает наиболее значимое влияние на плотность изготовленной керамики. Однако керамика, изготовленная из порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh), существенно превосходит по плотности образцы серии Zr-pH.



Рисунок 3.13 – Коэффициент линейной усадки (а) и относительная плотность (б) керамических заготовок от pH осаждения гидратированного оксида циркония серии Zr-pH и образца TZ-3Y-E

Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошков диоксида циркония серии Zr-pH и образца TZ-3Y-E, приведены в таблице 3.3. Показано, что керамика из порошка TZ-3Y-E имеет высокие значения прочности при трехточечном изгибе – 1010 МПа и твердости – 1360 (HV<sub>10</sub>), при этом фазовый состав представлен только тетрагональным диоксидом циркония с высоким значением OKP – 95 нм.

Таблица 3.3 – Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошков диоксида циркония серии образцов Zr-pH и образца TZ-3Y-E

Образец	Прочность при трехточечном изгибе, МПа	Твердость (HV <sub>10</sub> )	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР преобладающей модификации, нм
TZ-3Y-E	720	1364	100	95
Zr-3	40	46	30	35
Zr-5	40	76	29	20
Zr-8	80	311	32	20

Керамические заготовки из порошков серии Zr-pH имеют низкие значения прочностных характеристик: для образцов Zr-3 и Zr-5 прочность находится на уровне 40 МПа, твердость 46–76 (HV<sub>10</sub>), а для образца Zr-8 прочность 80 МПа и твердость 311 (HV<sub>10</sub>). Такие значения параметров, характеризующих механические свойства полученной керамики, согласуются со значениями удельной поверхности порошков, из чего можно сделать вывод, что высокое

значение удельной поверхности порошков и поры цилиндрической формы способствуют получению более плотной и прочной керамики. Содержание моноклинной модификации в керамических заготовках находится на высоком уровне – от 68 до 72 %, что обусловливает неудовлетворительные характеристики керамик, полученных из порошков диоксида циркония серии образцов Zr-pH, в сравнении с керамикой, полученной в тех же условиях из образца TZ-3Y-E.

СЭМ-изображения шлифованной поверхности керамики, полученной из порошка диоксида циркония образца Zr-8, приведены на рисунке 3.14. Керамические заготовки после спекания характеризуются высокой степенью неоднородности и пористости, что согласуется с низкой относительной плотностью образца на уровне 76 %. Увеличенное изображение (рисунок 3.14, б) демонстрирует наличие зерен с размерами от 50 до 500 нм, а также крупных пор между ними порядка 200–400 нм.



Рисунок 3.14 – СЭМ-изображения поверхности керамики образца Zr-8

Для объяснения высокой пористости полученной керамики на рисунке 3.15 приведено распределение частиц по размеру после помола образца Zr-8 и СЭМ-изображение гранулы Zr-8 после распылительной сушки. Можно заметить, что порошковые гранулы пористые и представляют собой скопление агрегатов размером до 5–7 мкм. Сами агрегаты достаточно прочные, поскольку не разрушились под воздействием ультразвука. Об этом свидетельствует распределение частиц по размерам после помола (рис. 3.15, а). Вероятно, что прочность агрегатов и их неправильная форма не позволяют обеспечить при прессовании необходимого уплотнения частиц, в результате чего в спрессованной заготовке присутствуют крупные, неравномерно распределенные поры, которые могут являться центрами перенапряжений. Крупные поры в керамической заготовке препятствуют не только уплотнению, но и процессам массопереноса при спекании керамики. В результате чего полученная керамика обладает высокой пористостью.



Рисунок 3.15 – Распределение частиц по размеру после помола Zr-8 (а), СЭМ-изображение гранулы Zr-8 после распылительной сушки

Низкие значения удельной поверхности являются причиной затруднения диффузии оксида иттрия в решетку диоксида циркония, вследствие чего керамические заготовки, изготовленные из порошков серии Zr-pH, характеризуются высоким содержанием моноклинной фазы диоксида циркония – около 60 %, неоднородной пористостью и низкими прочностными характеристиками. Чтобы после сушки и обжига сохранить высокую удельную поверхность частиц, в порошковую смесь вводят органические добавки, которые окружают частицы гидратированного диоксида циркония, мешая формированию прочных связей [128]. Большинство органических соединений разлагаются до 600 °C и в виде газов выделяются наружу, разрыхляют порошки и не дают частицам спекаться друг с другом, в результате чего у порошков формируется развитая удельная поверхность. Но при дальнейшем повышении температуры до 800 °С (для формирования кристаллической структуры) такие активные частицы с нескомпенсированными связями начинают интенсивно агрегировать, устанавливая между собой прочные связи. Это приводит к схлопыванию пор и резкому снижению удельной поверхности. Поэтому введение органической добавки при высоких температурах обжига порошков нецелесообразно. Чтобы предотвратить прочную агрегацию частиц гидратированного диоксида циркония при сушке и обжиге за счет адсорбированных на их поверхности солей, проводили предварительную отмывку от нитрат-ионов. С целью плавной дегидратации частиц за счет формирования оксо-мостиков (квази-структурных связей цирконий-кислород) в структуре осадков при их старении применяли гидротермальную обработку отмытых осадков [129].

67

3.3 Исследование свойств керамики, изготовленной из диоксида циркония, полученного методом КДО при различных значениях pH с обработкой гидратированных оксидов

Синтез порошков серии Zr-pH-Pg проводили также как и для серии Zr-pH, но после осаждения гидратированного диоксида циркония, осадки промывали водным раствором аммиака при значении pH больше 8 с последующей гидротермальной обработкой при 130 °C, как описано в п.п. 2.1.4. Средний массовый диаметр частиц от значений pH осаждения образцов Zr-pH-Pg после осаждения, сушки и обжига приведены на рисунке 3.16. Показано, что для образцов, осажденных при значениях рН от 4 до 6 промывка с гидротермальной обработкой не оказали существенного влияния на размер частиц ксерогелей и оксидов. Для образцов, полученных при рН осаждения 3, 7, 8 промывка с ГТО оказали значимое влияние на агрегационную устойчивость частиц в ходе дегидратации. Так для образца Zr-3-Pg ксерогели и оксидные порошки имеют D [4,3] 11 и 12 мкм соответственно, хотя для образца Zr-3 размеры агрегатов ксерогелей и оксидов составляли 191 и 135 мкм, соответственно. Частицы ксерогелей образца Zr-7 имели средний размер 72 мкм, а после прокаливания – 85 мкм. Частицы ксерогелей образца Zr-7-Pg после обработок имеют средний размер 25 мкм, после прокаливания – 16 мкм. Образец Zr-8 серии ZrрН, который отличался наибольшей склонностью к агрегированию, имел соответствующие размеры: 252 мкм для порошков ксерогелей и 155 мкм для порошков в оксидной форме после прокаливания. У этого же образца после промывки и гидротермальной обработки размеры частиц уменьшились. Для порошков ксерогелей они составили 88 мкм, а для оксидных порошков – 50 мкм.



Рисунок 3.16 – Средний массовый диаметр частиц от значений pH осаждения образцов Zr-pH-Pg после осаждения, сушки и обжига

Таким образом промывка от солей и плавная дегидратация частиц с помощью гидротермальной обработки способствуют формированию оксо-мостиков Zr-O еще на стадии суспензии [130], что приводит к менее прочному агрегированию частиц диоксида циркония в ходе термической обработки.

На рисунке 3.17 приведено влияние pH осаждения образцов на удельную поверхность и объем пор серии Zr-pH-Pg после сушки и обжига. Показано, что проведение дополнительной обработки суспензий после осаждения приводит к значительному росту удельной поверхности ксерогелей гидратированного диоксида циркония до значений 452–582 м<sup>2</sup>/г [131]. Достигнута столь высокая удельная поверхность гидратированного диоксида циркония без использования органических соединений за счет применения простых гидрометаллургических приемов. Образцы, обладающие настолько высокими значениями удельной поверхности, могут успешно применяться в качестве сорбентов или прекурсоров катализаторов.



Рисунок 3.17 – Влияние pH осаждения образцов на удельную поверхность (а) и объем пор (б) серии Zr-pH-Pg после сушки и обжига

В работе [130] указано, что в процессе гидротермальной обработки происходит уменьшение связанной воды в осадках, что обусловливает рост удельной поверхности. Обжиг ксерогелей при 800 °C с развитой поверхностью привел к резкому уменьшению удельной поверхности до значений 12–15 м<sup>2</sup>/г для образцов Zr-4-Pg и Zr-5-Pg и до значений от 21 до 32  $M^2/r$  для остальных образцов. Однако, по сравнению с оксидами серии Zr-pH, которые обладали значениями удельной поверхности от 2 до 18  $M^2/r$ , промывка и ГТО суспензий перед сушкой привела к менее значительному уменьшению удельной поверхности диоксида циркония. Различие между образцами, синтезированными при значениях pH от 3 до 8 стало менее выражено по сравнению с серией образцов Zr-pH. Обработка привела к существенному увеличению объема пор ксерогелей до уровня значений от 0,26 до 0,75 мл/г с минимумом для образцов Zr-4-Pg, Zr-5-

Рд и максимумом для образца Zr-8-Pg. После обжига объем пор оксидов серии Zr-pH-Pg на порядок выше, чем для образцов серии Zr-pH. Изотермы адсорбции/десорбции азота и распределения пор по размерам для оксидов образцов серии Zr-pH-Pg приведены в приложении В (рисунок 2). Промывка с гидротермальной обработкой привела к существенному изменению пористости образцов, по виду петель гистерезиса, для образцов Zr-3-Pg, Zr-6-Pg, Zr-7-Pg, Zr-8-Pg характерны поры цилиндрической формы (H1 типа) с максимумом распределения пор около 20 нм, в небольшом количестве присутствуют поры щелевидной формы (H3 типа). Для образцов Zr-4-Pg и Zr-5-Pg преобладают поры бутылочной формы (H2 типа) с максимумом распределения пор по размерам около 10 нм.

СЭМ-изображения порошков диоксида циркония серии образцов Zr-pH-Pg приведены на рисунке 3.18. Образец Zr-3-Pg (рисунок 3.18, а, г) представлен частицами размера от 5 до 20 мкм, по сравнению с образцом Zr-3, состоят из неплотноупакованных первичных частиц с более рыхлой структурой. Образцы оксидов Zr-5-Pg (рисунок 3.18, б, д) представлены глобулярными пористыми агломератами, которые имеют средний размер от 10 до 30 мкм, по сравнению с образцом Zr-5 агломераты имеют более пористую текстуру и состоят из первичных частиц меньшего размера. Частицы образцов оксидов Zr-8-Pg (рисунок 3.18, в, е), имеют размер агрегатов от 1 до 30 мкм, поверхность агрегатов негладкая с налипанием мелких частиц, агрегаты обладают пористой морфологией и состоят из первичных частиц размера около 10–20 нм.



Рисунок 3.18 – СЭМ-изображения порошков диоксида циркония Zr-3-Pg (а, г), Zr-5-Pg (б, д), Zr-8-Pg (в, е)

Показано, что обработка суспензий после осаждения, приводит к повышению устойчивости к агрегации и пористости частиц вследствие отмывки от солей с последующей

плавной дегидратацией гидратированных оксидов в процессе ГТО. Согласно источнику [129], свежеосажденный гидратированный оксид циркония состава  $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$  при длительном хранении (старении) превращается в цирконилгидроксид  $ZrO(OH)_2 \cdot mH_2O$ , содержащий две гидроксильные группы на атом циркония, который после сушки, в свою очередь превращается в гидратированный диоксид циркония состава  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  без гидроксильных групп. Гидротермальная обработка приводит к старению осадка в жидкой среде и в сочетании с промывкой снижает содержания солей и влаги в осадках. Это сопровождается увеличением удельной поверхности, пористости и дисперсности ксерогелей.

В таблице 3.4 приведено содержание моноклинной модификации и размер ОКР для образцов серии Zr-pH-Pg, все порошки диоксида циркония представлены полностью моноклинной структурой. Вероятно, при обжиге ксерогелей с высокой удельной поверхностью и пористостью происходит формирование мелкокристаллических порошков диоксида циркония тетрагональной модификации, при повышении температуры обжига вплоть до 800 °C происходит полный переход тетрагональной модификации в моноклинную.

Таблица 3.4 – Содержание моноклинной модификации и размер ОКР для образцов серии Zr-pH-Pg

Образец	Доля m-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР m-ZrO <sub>2</sub> , нм
Zr-3-Pg	100	26
Zr-5-Pg	100	30
Zr-8-Pg	100	25

Зависимость pH<sub>TH3</sub> порошков диоксида циркония от pH осаждения образцов серий Zr-pH и Zr-pH-Pg приведены на рисунке 3.19. Показано, что промывка осадков гидратированного ZrO<sub>2</sub> с последующей гидротермальной обработкой привела к тому, что значения pH<sub>TH3</sub>, определяемые для суспензий порошка обожженного диоксида циркония, закономерно снижаются по сравнения со значениями pH<sub>TH3</sub> для порошков без обработки. Значение pH<sub>TH3</sub> определяется сложной совокупностью поверхностных групп, кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда, фазового состава и удельной поверхности. Вероятно, высокая удельная поверхность образцов серии Zr-pH-Pg обусловливает адсорбцию разнообразных центров, которые снижают pH<sub>TH3</sub>. Обработка осадков вызывает перестройку кислотно-основных центров, что сопровождается увеличением удельной поверхности и пористости ксерогелей гидратированного диоксида циркония и приводит к избыточному содержанию кислотных центров Льюиса [132] в виде ионов Zr<sup>4+</sup> на поверхности оксидов. Формирование кислотных центров на поверхности оксидов циркония является причиной снижения pH<sub>TH3</sub> порошков.



Рисунок 3.19 – Зависимость рН<sub>ТНЗ</sub> порошков диоксида циркония от рН осаждения образцов серий Zr-pH и Zr-pH-Pg

Проведение дополнительной обработки осадков после осаждения привело к формированию порошков диоксида циркония, содержащих 100 ат. % моноклинной фазы, со средним размером частиц от 12 до 47 мкм, обладающих высокими значениями удельной поверхности от 12 до 32 м<sup>2</sup>/г и пористости от 0,05 до 0,2 мл/г и низкими значениями рН<sub>ТНЗ</sub> от 4 до 6,3 по сравнению с серией образцов Zr-pH. Синтезированные порошки диоксида циркония подвергались помолу в бисерной мельнице, как описано в п.п. 2.3.1. В процессе двухчасового помола отбирали пробы суспензий, на рисунке 3.20 приведена зависимость значений среднего массового диаметра частиц от длительности помола для порошков серии Zr-pH-Pg. Показано, что легче всего измельчаются образцы Zr-3-Pg, Zr-8-Pg до размеров 1,1-1,2 мкм, несмотря на различный исходный размер частиц 12 и 47 мкм и различные значения рH<sub>TH3</sub> 4 и 6,3 соответственно, при этом образцы имеют схожую морфологию и значения удельной поверхности на одном уровне 21–27 м<sup>2</sup>/г и объема пор порядка 0,08 мл/г. Наибольшей прочностью агрегатов обладает образец Zr-5-Pg, измельчается за 2 часа до среднего размера 2 мкм. Частицы исходного порошка имеют глобулярную форму с диаметром глобул 17 мкм, низкие значения удельной поверхности 12 м<sup>2</sup>/г и объема пор 0,05 мл/г, рН<sub>ТН3</sub>=5,5. Вероятно при рН=5 формируется наиболее плотная упаковка первичных частиц, которая сохраняется при промывке и ГТО, что требует большей длительности помола и энергии для дезагрегирования частиц. В целом, обработка приводит к ослаблению агрегации гидратированных оксидов, что в процессе сушки и обжига обусловливает менее прочные и более разупорядоченные связи в частицах ксерогелей и оксидов и приводит к измельчению порошков серии Zr-pH-Pg до меньшего размера, чем порошков серии Zr-pH.


Рисунок 3.20 — Зависимость значений среднего массового диаметра частиц от длительности помола для порошков серии Zr-pH-Pg

Суспензии порошков после помола подвергали процедуре PC для гранулирования порошков (раздел 2.3.2). Оптические изображения порошков диоксида циркония Zr-3-Pg (а), Zr-5-Pg (б), Zr-8-Pg (в) после PC приведены на рисунке 3.21. Все образцы представлены сферическими гранулами с диаметром от 5 до 50 мкм. Для образцов Zr-3-Pg и Zr-5-Pg характерно налипание мелких частиц размером 1–2 мкм на сферические гранулы. Образец Zr-8-Pg представлен сферичными гранулами правильной формы со сглаженными поверхностями и минимальным налипанием мелких частиц.



Рисунок 3.21 – Оптические изображения образцов Zr-3-Pg (a), Zr-5-Pg (б), Zr-8-Pg (в) после распылительной сушки

Фазовый состав образцов серии Zr-pH-Pg и размер ОКР преобладающей модификации после PC приведены в таблице 3.5. Для образцов серии Zr-pH-Pg после помола и PC доля моноклинной модификации диоксида циркония снижается от 100 % до уровня 93–95 ат. % за счет роста содержания тетрагонального диоксида циркония. Вероятно, это обусловлено

механоактивацией в процессе высокоэнергетичного помола в бисерной мельнице за счет формирования дефектов, стабилизирующих тетрагональную модификацию.

Таблица 3.5 – Фазовый состав образцов серии Zr-pH-Pg и размер ОКР преобладающей модификации после распылительной сушки

Образец	Доля m-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	Доля Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ат. %	ОКР преобладающей модификации, нм
Zr-3-Pg	95	1,9	3,1	25
Zr-5-Pg	93	3,1	3,8	28
Zr-8-Pg	95	1,2	3,4	25

Формование керамических заготовок на основе гранулированных порошков с последующим спеканием проводили согласно методике, описанной в разделе 2.4. Коэффициент линейной усадки (a) и относительная плотность (б) керамических заготовок от pH осаждения гидратированного оксида циркония серии Zr-pH-Pg и образца TZ-3Y-Е приведены на рисунке 3.22. Керамические заготовки серии Zr-pH-Pg имеют достаточно высокий коэффициент линейной усадки от 20 до 31 %, зависимость усадки от рН осаждения согласуется с графиками зависимости относительной плотности и удельной поверхности от рН осаждения. Относительная изготовленных плотность керамических заготовок, ИЗ порошков серии Zr-pH-Pg, находится в диапазоне значений от 77 до 97 % от теоретической, что значительно выше плотности керамических заготовок серии Zr-pH (56-77 % от теоретической).



Рисунок 3.22 – Коэффициент линейной усадки (а) и относительная плотность (б) керамических заготовок от pH осаждения гидратированного диоксида циркония серии Zr-pH-Pg и образца TZ-3Y-E

Порошки диоксида циркония Zr-7-Pg и Zr-8-Pg обладают высокой удельной поверхностью. Высокоразвитая поверхность способствует повышению спекаемости керамических заготовок при пониженной температуре. Об этом свидетельствует высокая

плотность получаемой керамики: 94,4–97 % от теоретической. Данные результаты сопоставимы со свойствами керамики из японского порошка TZ-3Y-E. Интересно отметить, что из порошка Zr-3-Pg со схожими свойствами после спекания получена керамика с плотностью только 86 % от теоретической. Порошки Zr-4-Pg и Zr-5-Pg имеют высокую агрегационную устойчивость, низкие значения удельной поверхности и пористости и бутылочную форму пор. В результате чего полученная их них керамика отличалась самой низкой плотностью для этой серии: 77,6–79,4 % от теоретической.

Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошков диоксида циркония серии образцов Zr-pH-Pg и образца TZ-3Y-E, приведены в таблице 3.6. Показано, что керамические заготовки обладают прочностью на трехточечный изгиб от 110 до 275 МПа и твердостью от 300 до 977, что существенно выше, чем у заготовок из серии без обработок Zr-pH (40–80 МПа и 46–311). Для керамических заготовок Zr-3-Pg и Zr-5-Pg содержание тетрагональной фазы диоксида циркония составляет около 30 % и находится на том же уровне, что и в образцах без обработок. Для керамической заготовки Zr-8-Pg наблюдается наибольшее содержание тетрагональной фазы 67 %, при том, что содержание тетрагональной фазы в порошке после PC составляло только 1,2 %. Вероятно, для этого образца характерно наиболее эффективное смешение порошков оксида иттрия и диоксида циркония в процессе помола, что вызвало рост доли тетрагональной фазы в керамике после обжига. Косвенно на более высокую эффективность смешение порошков указывает наименьший размер частиц образца после помола в бисерной мельнице.

Таблица 3.6 – Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошков диоксида циркония серии образцов Zr-pH-Pg и образца TZ-3Y-E

Образец	Прочность при трехточечном изгибе, МПа	Твердость (HV <sub>10</sub> )	Содержание t-ZrO <sub>2</sub> , %	ОКР m-ZrO <sub>2</sub> , нм	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм
Tosoh	720	1364	100	—	95
Zr-3-Pg	275	691	32	40	38
Zr-5-Pg	110	300	31	40	55
Zr-8-Pg	235	977	67	24	26

СЭМ-изображения поверхности керамики образца Zr-8-Pg (a, б) представлены на рисунке 3.23. Пористых участков в керамике образца Zr-8-Pg значительно меньше, чем для керамики образца Zr-8, что согласуется с результатами измерения плотности образцов 94,4 % и 75,4 % соответственно. На изображениях наблюдаются области плотного спекания для керамических зерен образца Zr-8-Pg, размер которых составляет от 20 до 200 нм, а также участки с высокой пористостью.



Рисунок 3.23 – СЭМ-изображения поверхности керамики образца Zr-8-Pg (a, б)

На рисунке 3.24 приведены распределения частиц по размеру образцов Zr-8 и Zr-8-Pg после помола. Для образца Zr-8-Pg наблюдается узкое мономодальное распределение с модой на 1,2 мкм, присутствуют частицы до размера 3 мкм. Вероятно, отсутствие крупных агрегатов по сравнению с серией образцов Zr-pH (размер частиц до 6 мкм), приводит к формированию более однородной плотности заготовки после прессования, а высокая удельная поверхность частиц диоксида циркония повышает активность порошков к спеканию. В совокупности это приводит к существенному повышению плотности керамического изделия до 94,4 % от теоретической.



Рисунок 3.24 – Распределения частиц по размеру образцов Zr-8 и Zr-8-Pg после помола

Промывка и гидротермальная обработка гидратированных осадков после осаждения увеличивает удельную поверхность и снижает pH точки нулевого заряда оксидов циркония, что в совокупности приводит к значительному повышению плотности и прочности керамических заготовок (на уровне керамики из порошка компании Tosoh) на основе синтезированных оксидов по сравнению с образцами без обработок. Высокое содержание моноклинной структуры в керамических заготовках и низкие значения прочности обусловлены неравномерным распределением иттрия в матрице образцов. Вероятно, получение высокодисперсных оксидов с более развитой поверхностью приведет к более равномерному распределению иттрия в порошках и, следовательно, повышению степени стабилизации тетрагональной структуры диоксида циркония в керамике.

Для получения высокодисперсного диоксида циркония было решено добавить диспергирующий ион в процессе синтеза. При выборе иона руководствовались следующими требованиями:

- специфическая адсорбция, либо замещение ОН ионов в связях;

- высокая температура разложения;

- небольшой размер, чтобы ион мог проникнуть в мелкие поры;

- снижение рН<sub>ТНЗ</sub> для облегчения стабилизации оксидом иттрия.

Органические дисперсанты не удовлетворяют вышеперечисленным требованиям ввиду низких температур разложения – не выше 500 °C, тогда как для формирования стабильной фазы диоксида циркония необходимы температуры 800 °C и выше, а после разложения органической добавки будет происходить интенсивное спекание частиц оксида циркония на активной поверхности. Карбонаты, оксалаты, ацетаты, хлораты разлагаются при более низких температурах. Фосфаты разлагаются при значительно более высоких температурах около 1500 °C. Использование сульфат-ионов в качестве диспергирующей добавки предпочтительно ввиду температурного диапазона их разложения 700–1000 °C [27], а также небольшого размера неорганического иона, который частично замещает ОН<sup>–</sup> ионы в связях с цирконием. Кроме того, мировые производители используют добавку сульфат-ионов в технологии производства высокодисперсного порошка оксида циркония с последующим изготовлением керамики [53, 54].

# 3.4 Исследование свойств керамики, изготовленной из сульфатированного оксида циркония, полученного методом КДО при различных значениях рН

Добавку сульфат-ионов обеспечивали введением серной кислоты в полимеризованный раствор нитрата цирконила, в результате чего выпадал осадок основного сульфата циркония. На сегодняшний день нет единого мнения о том, какое именно соединение образуется при добавлении к раствору нитрата цирконила серной кислоты. Некоторые исследователи, на которых ссылается Блюменталь [133] предполагают, что образуется дисульфатоциркониевая или полисульфатоциркониевая кислота. Однако, у Большакова [108] указано, что в случае гидролиза,

наиболее вероятно образование основных сульфатов. Основными сульфатами называют полиядерные соединения, в которых содержится менее двух сульфатных групп на один атом циркония. Состав их колеблется в широких пределах. Начало образования, состав, скорость и полнота выпадения осадков основных сульфатов зависят от концентрации раствора, кислотности, концентрации сульфат-ионов, температуры.

Суспензию полученного основного сульфата цирконила осаждали при постоянном значении pH, осадки гидратированных оксидов фильтровали, сушили, обжигали, как описано в п.п. 2.1.2. Авторами [133] указано, что в соединениях циркония сульфат-ионы не могут замещать оксо-группу, в малой степени могут замещать гидроксильную группу, легко замещают аквагруппу и имеют большую склонность к замещению водородных связей. Сульфатогруппы, присоединенные к цирконию, подвижные, благодаря чему могут легко отщепляться при гидролизе под действием гидроксильного иона, однако, условия гидролиза будут оказывать влияние на поведение частиц в процессе гидролиза. Средний массовый диаметр частиц от значений pH осаждения образцов Zr-pH-S после осаждения, сушки и обжига приведен на рисунке 3.25.



Рисунок 3.25 – Средний массовый диаметр частиц от значений pH осаждения образцов Zr-pH-S после осаждения, сушки и обжига

Показано, что добавка сульфат-ионов при осаждении методом КДО, вне зависимости от pH, приводит к формированию гидратированного диоксида циркония со средним объемным диаметром 7,4–9,4 мкм. Несмотря на схожий размер частиц после осаждения, в процессе сушки образцы подвержены агрегации в различной степени. Менее всего склонен к агрегации образец Zr-4-S, средний диаметр которого составляет 9,4 мкм, наиболее сильно агрегируют в процессе сушки образцы Zr-7-S и Zr-8-S до размеров 22 и 27 мкм соответственно. Обжиг образцов приводит к небольшому уменьшению размеров частиц диоксида циркония, наименьшим размером частиц обладают образцы, осажденные при pH от 3 до 5 (7,1–8,4 мкм), наибольшим размером частиц обладают образцы, осажденные при pH от 6 до 8 (13,2–15,7 мкм). Осаждение в присутствии сульфат-ионов приводит к получению порошков диоксида циркония, обладающих меньшим размером частиц, чем для предыдущих серий Zr-pH и Zr-pH-Pg, вероятно, ввиду разложения сульфатов в процессе обжига оксидов.

Удельная поверхность (а) и объем пор (б) от pH осаждения образцов серии Zr-pH-S после сушки и обжига приведены на рисунке 3.26. Показано, что ксерогели гидратированного диоксида циркония серии Zr-pH-S характеризуются значениями удельной поверхности от 9 до 44  ${\rm m}^2/{\rm r}$  и объема пор от 0,01 до 0,1 мл/г, что выше, чем для серии Zr-pH. Оксиды циркония серии Zr-pH-S обладают наибольшими значениями удельной поверхности от 24 до 43  ${\rm m}^2/{\rm r}$  по сравнению с предыдущими сериями, причем для большинства образцов обжиг ксерогелей привел к увеличению удельной поверхности. Образцы оксидов серии Zr-pH-S обладают большим объемом пор на уровне от 0,09 до 0,18 мл/г, причем объем пор оксидов существенно выше, чем объем пор ксерогелей. Вероятно, это связано с образованием солей сульфата аммония на поверхности к увеличению поверхностной энергии и пористости, плавное удаление солей, что приводит к увеличению поверхностной энергии и пористости, плавное удаление солей сульфатов при температурах вплоть до 1000 °C [27] способствует сохранению относительно высокой удельной поверхности и пористости.



образцов серии Zr-pH-S после сушки и обжига

Изотермы адсорбции/десорбции и распределения пор по размерам оксидов серии Zr-pH-S приведены в приложении В (рисунок 3). Все образцы обладают цилиндрической формой пор,

образец Zr-4-S имеют также и бутылочную форму пор. Распределения пор по размерам для всех образцов мономодальное с диаметром около 15 нм.

СЭМ-изображения порошков диоксида циркония серии Zr-pH-S приведены на рисунке 3.27. Частицы образца Zr-3-S (рисунок 3.24, а, г) представлены агрегатами со средним диаметром менее 10 мкм, которые сформированы из первичных частиц небольшого размера, менее 15 нм, имеющих высокую пористость упаковки. Частицы порошков Zr-5-S (рисунок 3.27, б, д), в отличие от образцов Zr-5 и Zr-5-Pg, не имеют глобулярную форму, наблюдаются рыхлые агломераты размером до 10 мкм, состоящие из слабосвязанных, неплотноупакованных первичных частиц размером 20–30 нм. Оксиды образца Zr-8-S (рисунок 3.27, в, е) представлены наиболее крупными и прочносвязанными агрегатами со средним размером от 1 до 15 мкм многогранной формы с шероховатой поверхностью, состоящих из первичных частиц небольшого размера 10–30 нм с пористой морфологией. Осаждение из сульфатированного осадка приводит к формированию слабоагрегированных и высокопористых оксидов циркония небольшого размера 10–30 нм, вероятно, ввиду специфической адсорбции сульфат-ионов на поверхности частиц с последующим разложением в процессе обжига.





Содержание моноклинной модификации и размер ОКР для порошков серии Zr-pH-S приведено в таблице 3.7. Наблюдается небольшое увеличение доли моноклинной структуры диоксида циркония с увеличением pH осаждения образцов, что согласуется с результатами РФА для диоксида циркония серии Zr-pH. Сульфатирование стабилизирует тетрагональную фазу на уровне 5–9 %, препятствуя осуществлению перехода в моноклинную модификацию [119].

Образец	Доля m-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР m-ZrO <sub>2</sub> , нм	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм
Zr-3-S	91	31	21
Zr-5-S	93	30	22
Zr-8-S	95	39	27

Таблица 3.7 – Содержание моноклинной модификации и размер ОКР для образцов серии Zr-pH-S

Содержание сульфат-ионов в порошках оксидов серии Zr-pH-S в зависимости от pH осаждения представлено на рисунке 3.28. Показано, что термообработка диоксида циркония до температуры 800 °C приводит к разложению основного количества сульфат-ионов, образцы серии Zr-pH-S содержат менее 1,8 мас. % SO<sub>4</sub>-ионов. Для всех оксидов значения количества сульфат-ионов находятся на одном уровне, однако для образца Zr-5-S наблюдается пониженное содержание – порядка 1,1 мас. %. В работе [27] указано, что содержание серы в исходных порошках способствует кинетике уплотнения керамики при спекании вследствие выделения SO<sub>3</sub>.



Рисунок 3.28 – Содержание сульфат-ионов в порошках оксидов серии Zr-pH-S в зависимости от pH осаждения

 $pH_{TH3}$  порошков диоксида циркония от pH осаждения образцов серий Zr-pH и Zr-pH-S приведены на рисунке 3.29. Для оксидов серии Zr-pH-S характерны низкие значения pH точки нулевого заряда на уровне 2,5–2,7. Анионы OH<sup>-</sup> активнее анионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> по способности координироваться с атомами циркония в прочные комплексы [108]. Вероятно, в растворе соли нитрата калия происходит частичное замещение сульфат-ионов на гидроксил-ионы, что может приводить к образованию HSO<sub>4</sub> и ZrO(OH)SO<sub>4</sub>.



Рисунок 3.29 – pH<sub>TH3</sub> порошков диоксида циркония от pH осаждения образцов серий Zr-pH и Zr-pH-S

Чен и др. [132] предложили возможный механизм образования кислотных центров на поверхности ZrO<sub>2</sub>. Этот механизм предполагает, что образование кислотных центров собой двухстадийную химическую реакцию представляет между поверхностными гидроксильными группами и адсорбируемыми сульфатными анионами. Несколько наблюдений, таких как более высокая площадь поверхности, повышенная стойкость к спеканию, стабильность тетрагональной фазы и меньший размер кристаллитов в результате присутствия сульфатанионов, подтверждают протекание процессов по предложенному механизму. Было обнаружено, что включение сульфатных анионов на поверхность ZrO<sub>2</sub>, вероятно, увеличивает количество и силу кислотных центров Льюиса. Модель механизма, предложенная Дэвисом приведена на рисунке 3.30 [132].



Рисунок 3.30 – Модель Дэвиса о формировании кислотных центров Льюиса на поверхности оксида циркония

Формирование основного сульфата циркония перед осаждением привело к синтезу порошков диоксида циркония, содержащих 91–95 ат. % моноклинной фазы, со средним размером частиц от 7,1 до 15,7 мкм, обладающих высокими значениями удельной поверхности от 24 до 43 м<sup>2</sup>/г и пористости от 0,09 до 0,18 мл/г и существенно низкими значениями рН<sub>TH3</sub> 2,5–2,7 по сравнению с серией образцов Zr-pH. Синтезированные порошки диоксида циркония подвергали помолу в бисерной мельнице, как описано в п.п. 2.3.1. В процессе двухчасового помола отбирали

пробы суспензий, средний массовый диаметр частиц от длительности помола для порошков серии Zr-pH-S приведен на рисунке 3.31. Показано, что исходные порошки изначально имеют небольшой размер частиц и легко измельчаются при помоле в бисерной мельнице до среднего диаметра менее 1,4 мкм, для образца Zr-3-S зарегистрировано, что значение D [4,3] соответствует 0,7 мкм. По сравнению с предыдущими сериями, образцы обладают наименьшей устойчивостью агрегатов, вероятно, из-за специфической адсорбции сульфат-ионов на поверхности частиц, небольшое механическое воздействие приводит к быстрому дезагрегированию до первичных агрегатов.



Рисунок 3.31 – Средний массовый диаметр частиц от длительности помола для порошков серии Zr-pH-S

Чтобы частицы порошков имели сферическую форму, их предварительно гранулировали: после помола порошковую суспензию подвергали распылительной сушке (раздел 2.3.2). Оптические изображения порошков серии Zr-pH-S после PC приведены на рисунке 3.32. Для этой серии образцов характерны близкие к идеальной форме сферичные гранулы с более гладкой поверхностью, однако, присутствуют наплывы, характерные для продуктов метода PC. Вероятно, оксиды, полученные осаждением в присутствии сульфат-ионов, ввиду низкого значения pH<sub>TH3</sub>, высокоразвитой поверхности и низкой дисперсности частиц, формируют необходимую вязкость шликера после помола для равномерной сушки гранул в камере PC. Образец Zr-3-S представлен гранулами с диаметром от 5 до 50 мкм, для образца Zr-5-S характерны гранулы меньшего размера от 3 до 40 мкм, наблюдается большое количества гранул размером 3–10 мкм. Наиболее крупные гранулы размером от 10 до 100 мкм с наименьшим количеством мелкой фракции характерны для образца Zr-8-S.



Рисунок 3.32 – Оптические изображения порошков Zr-3-S (a), Zr-5-S (б), Zr-8-S (в) после распылительной сушки

Фазовый состав образцов серии Zr-pH-S и размер ОКР преобладающей модификации после PC приведены в таблице 3.8. Наблюдается увеличение доли тетрагональной фазы оксида циркония в образцах после PC, при этом доля отдельной фазы оксида иттрия меньше, чем в предыдущих сериях. Вероятно, из-за высокой кислотности сульфатных оксидов, pH шликера становится низким и происходит частичное химическое растворение оксида иттрия и соответственно, увеличивается степень стабилизации. Сульфат-ионы снижают температуру фазового перехода из аморфного состояния в тетрагональную фазу и последующего перехода в моноклинную [3]. В соответствии с работой [134], в аморфном сульфатированном ZrO<sub>2</sub> сульфат находится в основе твердого каркаса и носит преимущественно ионный характер, такой вид сульфатов отвечает за слабые кислотные центры. После кристаллизации с образованием тетрагональной фазы сульфат вытесняется из основной массы твердого тела, перемещаясь на поверхность, вызывая две связи S=O (с более ковалентных характером) в каркасе обезвоженного образца, которые отвечают за формирование кислотных центров Бренстеда и Льюиса [132].

Таблица 3.8 – Фазовый состав образцов серии Zr-pH-S и размер ОКР преобладающей модификации после распылительной сушки

Образец	Доля m-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	Доля Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ат. %	ОКР преобладающей модификации, нм
Zr-3-S	88,6	7,9	3,5	36
Zr-5-S	86,5	10,7	2,8	28
Zr-8-S	79,2	17,9	2,9	22
TZ-3Y-E	27,5	72,5	_	24

Формование керамических заготовок на основе гранулированных порошков с последующим спеканием проводили согласно методике, описанной в разделе 2.4. Влияние значения pH осаждения гидратированного оксида циркония на коэффициент линейной усадки и относительную плотность керамических заготовок серии Zr-pH-S и сравнительного образца TZ-ЗY-Е представлены на рисунке 3.33. Как видно, все образцы имеют высокий коэффициент линейной усадки 27,7–30 %. Плотность керамических заготовок после спекания составила 90,5– 92,2 % от теоретической. Вне зависимости от pH осаждения образцы, синтезированные в присутствии сульфат-ионов, обладают одинаково высокими значениями плотности. Увеличение дисперсности и удельной поверхности при предварительном образовании кислых сульфатных растворов можно объяснить действием сульфат-ионов на OH-мостики в полимерной нитратной цепи циркония. При введении серной кислоты в полимеризованный раствор происходит гидролиз – выпадает осадок, а ранее образовавшиеся OH-мостики заменяются анионами  $SO_4^{2-}$ , что при дальнейшем осаждении предотвращает рост частиц и их агрегацию [135]. Поэтому можно предположить, что адсорбция сульфат-анионов на поверхности частиц в процессе осаждения оказывает более существенное влияние на относительную плотность керамики, чем значения pH осаждения гидратированного оксида циркония.



Рисунок 3.33 – Зависимости коэффициента линейной усадки (а) и относительной плотности (б) керамических заготовок от pH осаждения гидратированного оксида циркония серии Zr-pH-S и образца TZ-3Y-E

Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошков диоксида циркония серии образцов Zr-pH-S и образца TZ-3Y-E приведены в таблице 3.9. Показана высокая прочность при трехточечном изгибе образцов серии Zr-pH-S от 400 до 580 МПа и высокая твердость образцов от 716 до 1099 (HV<sub>10</sub>) по сравнению с предыдущими сериями, где показатели механических свойств находились ниже 275 МПа и 917 (HV<sub>10</sub>) соответственно. Серия образцов Zr-pH-S обладала достаточно высокой трещиностойкостью для определения критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_{IC}$ . Наибольшей трещиностойкостью 7,1 МПа·м<sup>0,5</sup> обладает образец Zr-3-S, для образца Zr-8-S зарегистрировано значение  $K_{IC}$  порядка 3,7 МПа·м<sup>0,5</sup>, наименьшая трещиностойкость наблюдается у образца Zr-5-S 0,2 МПа·м<sup>0,5</sup>. Сульфатирование оксидов циркония позволило существенно увеличить долю стабилизированной тетрагональной фазы

оксида циркония в керамике до 83,2-93,5 % за счет низкого значения рH<sub>TH3</sub> и увеличения дисперсности частиц, а также повышения удельной поверхности и пористости исходных оксидов. Показано высокое значение размеров OKP на уровне от 58 до 75 нм в керамических заготовках.

Образец	Прочность при трехточечном изгибе, МПа	Твердость (HV <sub>10</sub> )	Критический коэффициент интенсивности напряжений К <sub>IC</sub> , МПа·м <sup>0,5</sup>	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм
TZ-3Y-E	720	1364	6,6	100	95
Zr-3-S	525	1015	7,1	83	58
Zr-5-S	580	1099	0,2	94	70
Zr-8-S	400	716	3,7	89	75

Таблица 3.9 – Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошков диоксида циркония серии образцов Zr-pH-S и образца TZ-3Y-E

СЭМ-изображения поверхности керамической заготовки образца Zr-8-S (a, б) представлены на рисунке 3.34. Для образца характерна высокая плотность, на шлифованной поверхности наблюдаются монолитные области плотноупакованных зерен, дефекты на поверхности керамики вероятно вызваны вырыванием зерен на стадии шлифования, наблюдаются небольшие поры на границах зерен. Размер зерна, согласно полученным изображениям, составил 100–200 нм.





На рисунке 3.35 представлены распределение частиц по размеру образцов Zr-8-Pg и Zr-8-S после помола и CЭМ-изображение образца Zr-8-S после распылительной сушки. На CЭМ-изображении можно увидеть, что гранула состоит из плотноупакованных частиц с близкими размерами (<1 мкм). В то же время порошковые гранулы Zr-8 имеют более пористую и

неоднородную структуру. Следовательно, образование основного сульфата циркония перед осаждением приводит к получению высокодисперсных порошков ZrO<sub>2</sub>, обладающих высокой удельной поверхностью и, как следствие, повышенной спекаемостью. Присутствие сульфатионов в решетке ZrO<sub>2</sub> обусловливает низкое значение pH<sub>TH3</sub>, что приводит к снижению pH шликера и вязкости суспензии, и тем самым способствует формированию однородных сферических порошковых гранул.



Рисунок 3.35 – Распределение частиц по размеру образцов Zr-8-Pg и Zr-8-S после помола (а), СЭМ-изображение образца Zr-8-S после распылительной сушки (б)

Керамические заготовки на основе синтезированного сульфатированного оксида циркония показали наибольшие значения плотности, прочности, твердости и трещиностойкости, но в керамике присутствует значительное количество моноклинной фазы. Вероятно, дополнительная обработка, включающая в себя стадии промывки от солей суспензий после осаждения с последующей ГТО для сульфатированных оксидов, приведет к увеличению стабилизации тетрагональной фазы и повышению удельной поверхности образцов.

3.5 Исследование свойств керамики, изготовленной из сульфатированного оксида циркония, полученного методом КДО при различных значениях рН с промывкой и гидротермальной обработкой

Осадки гидратированного оксида циркония получали, как описано в п.п. 3.4, затем их промывали от солей с последующей гидротермальной обработкой, сушкой и обжигом как описано в п.п. 2.1.4. Средний массовый диаметр частиц от значений pH осаждения образцов Zr-pH-S-Pg после осаждения, сушки и обжига приведен на рисунке 3.36. Показано, что ксерогели гидратированного оксида циркония после сушки имеют средний диаметр частиц от 7,2 до 24,3

мкм. Оксиды циркония, осажденные при значениях pH от 3 до 5, после обжига 800 °C имеют значения D [4,3] от 5,6 до 6 мкм, с повышением pH осаждения увеличивается агрегированность частиц до размеров 17,4 мкм.



Рисунок 3.36 – Средний массовый диаметр частиц от значений pH осаждения образцов Zr-pH-S-Pg после осаждения, сушки и обжига

Удельная поверхность (а) и объем пор (б) от pH осаждения образцов серии Zr-pH-S-Pg после сушки и обжига приведены на рисунке 3.37. Для ксерогелей серии Zr-pH-S-Pg наблюдаются высокие значения удельной поверхности от 354 до 413 м<sup>2</sup>/г, однако значения ниже, чем для серии образцов без сульфатов Zr-pH-Pg (451–582 м<sup>2</sup>/г). Объем пор ксерогелей серии Zr-pH-S-Pg находится на уровне 0,25–0,53 мл/г, причем наблюдается увеличение объема пор с увеличением pH осаждения.



Рисунок 3.37 – Удельная поверхность (а) и объем пор (б) от pH осаждения образцов серии Zr-pH-S-Pg после сушки и обжига

Оксиды серии Zr-pH-S-Pg обладают наибольшими значениями удельной поверхности от 43 до 61 м2/г по сравнению с оксидами предыдущих серий, объем пор находится на уровне от 0,09 до 0,25 мл/г. Изотермы адсорбции/десорбции и распределения пор по размерам оксидов серии Zr-pH-S-Pg приведены в приложении В (рисунок 4). Все образцы обладают цилиндрической формой пор, распределения пор по размерам мономодальное с диаметром около 15 нм.

СЭМ-изображения порошков диоксида циркония серии Zr-pH-S-Pg приведены на рисунке 3.38. Значение D [4,3] частиц образца Zr-3-S-Pg составляет 5,6 мкм, что несколько ниже значения 8,4 мкм для образца Zr-3-S. Агрегаты pH3-S-Pg состоят из первичных частиц с размером порядка 100 нм, которые слабо связаны друг с другом. Частицы порошков pH5-S-Pg (рисунок 3.38, б, д) и Zr-8-S-Pg (рисунок 3.38, в, е) имеют неправильную форму и размер от единиц до сотен мкм. Частицы представляют из себя слабосвязанные агломераты и состоят из первичных частиц с диаметром от 20 до 50 нм. В целом, обработка для сульфатированных оксидов не оказывает существенного влияния на форму и морфологию частиц, размер частиц оксида циркония немного снижается в результате обработок, а удельная поверхность возрастает.



Рисунок 3.38 – СЭМ-изображения порошков диоксида циркония Zr-3-S-Pg (а, г), Zr-5-S-Pg (б, д), Zr-8-S-Pg (в, е)

Содержание моноклинной модификации и размер ОКР для образцов серии Zr-pH-S-Pg приведены в таблице 3.10. Для образцов Zr-3-S-Pg и Zr-5-S-Pg дополнительная обработка приводит к увеличению доли моноклинной фазы диоксида циркония на 3–6 % по сравнению с сульфатированными образцами без обработки. Интересно, что для образца Zr-8-S, который содержал 95 % моноклинной модификации с наибольшим значением ОКР 39 нм, применение дополнительной обработки для образца Zr-8-S-Pg привело к снижению доли моноклинной

структуры диоксида циркония до 64 % и уменьшением значения ОКР 22 нм. Вероятно, образец Zr-8-S-Pg содержит большое количество сульфат-ионов, что приводит к стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония [119]. Промывка с ГТО приводит к формированию образцов с низкими размерами ОКР по сравнению с образцами без обработок, вероятно, ввиду повышения количества дефектов вследствие формирования частиц с высокой пористостью и удельной поверхностью.

Таблица 3.10 – Содержание моноклинной модификации и размер ОКР для образцов серии Zr-pH-S-Pg

Образец	Доля m-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР m-ZrO <sub>2</sub> , нм	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм
Zr-3-S-Pg	98	22	26
Zr-5-S-Pg	97	23	11
Zr-8-S-Pg	64	22	16

Содержание сульфат-ионов в порошках оксидов серий Zr-pH-S и Zr-pH-S-Pg от pH осаждения представлено на рисунке 3.39. Количество сульфат-ионов в образцах возрастает с увеличением pH осаждения и для оксидов серии Zr-pH-S-Pg не превышает 2,5 %. Показано, что промывка с ГТО способствуют повышению содержания сульфат-ионов в диоксиде циркония после обжига 800 °C за счет более эффективной сульфатизации гидратированного диоксида циркония. Отмывка от солей нитрата аммония перед ГТО в дальнейшем приводит к более эффективному анионному обмену гидроксильных групп на сульфатные.



Рисунок 3.39 – Содержание сульфат-ионов в порошках оксидов серий Zr-pH-S и Zr-pH-S-Pg от рН осаждения

Значения pH<sub>TH3</sub> порошков диоксида циркония образцов серий Zr-pH-S и Zr-pH-S-Pg от pH осаждения показаны на рисунке 3.40. Проведение дополнительных обработок приводит к снижению pH<sub>TH3</sub> для всех образцов, что вероятно связано с большим содержанием сульфат-

ионов, по сравнению с серией порошков Zr-pH-S, на поверхности оксида циркония, что сопровождается формированием кислотных центров Льюиса и Бренстода. Также, возрастание кислотных центров на поверхности оксидов циркония возможно вследствие перестройки поверхности гидратированных оксидов в процессе гидротермальной обработки.



Рисунок 3.40 – pH<sub>TH3</sub> порошков диоксида циркония образцов серий Zr-pH-S и Zr-pH-S-Pg от pH осаждения

Формирование основного сульфата циркония перед осаждением с последующей промывкой и ГТО осадков после осаждения привело к синтезу порошков диоксида циркония, обладающих наибольшими значениями удельной поверхности от 43 до 61 м<sup>2</sup>/г и пористости от 0,09 до 0,25 мл/г и самыми низкими значениями рН<sub>TH3</sub> 2,3–2,5 по сравнению с предыдущими сериями образцов. Синтезированные порошки диоксида циркония подвергали помолу в бисерной мельнице, как описано в п.п. 2.3.1. В процессе двухчасового помола отбирали пробы суспензий, средние массовые диаметры частиц от длительности помола для порошков серии Zr-pH-S-Pg приведены на рисунке 3.41.



Рисунок 3.41 – Средний массовый диаметр частиц от длительности помола для порошков серии Zr-pH-S-Pg

В течение помола диапазон значений D [4,3] для исходных порошков снижается до уровня значений 0,9–1,5 мкм. Несмотря на высокую удельную поверхность оксидов, для них не характерно агломерирование в процессе помола. Наименьший размер 0,9 мкм имеют частицы образца Zr-3-S-Pg.

Суспензии порошков после помола подвергали процедуре PC для гранулирования порошков (раздел 2.3.2). Оптические изображения порошков серии Zr-pH-S-Pg после PC приведены на рисунке 3.42. Для всех образцов наблюдаются гранулы сферической формы со средним размером частиц от 5 до 60 мкм. Для образца Zr-5-S-Pg характерна большая доля частиц мелкой фракции, размером до 5 мкм, вероятно, это связано с вязкостью шликера и условиями PC.



Рисунок 3.42 – Оптические изображения частиц образцов Zr-3-S-Pg (a), Zr-5-S-Pg (б), Zr-8-S-Pg (в) после распылительной сушки

Фазовый состав образцов серии Zr-pH-S-Pg и размер OKP преобладающей модификации после PC приведены в таблице 3.11. Для образцов Zr-3-S-Pg и Zr-5-S-Pg наблюдается 90–91 % моноклинного диоксида циркония и 3,1 % кубического оксида иттрия. Образец Zr-8-S-Pg содержал больше всего сульфат-ионов и самое низкое значение pH<sub>TH3</sub>=2,3, что способствовало наибольшему количественному растворению оксида иттрия (содержание кубической фазы в образце после PC составляет 2 ат. %), что привело к большей степени стабилизации тетрагональной структуры диоксида циркония 16,3 ат. %.

Таблица 3.11 – Фазовый состав	образцов сері	ии Zr-pH-S-Pg и	1 размер ОКР	' преобладающей
модификации после распылител	ьной сушки			

Образец	Доля m-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	Доля Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ат. %	ОКР преобладающей модификации, нм
Zr-3-S-Pg	91,1	5,8	3,1	20
Zr-5-S-Pg	90,2	6,7	3,1	20
Zr-8-S-Pg	81,7	16,3	2,0	18
TZ-3Y-E	27,5	72,5	-	24

Промывка с ГТО приводит к формированию образцов с низкими значениями ОКР по сравнению с образцами без обработок, что также облегчает встраивание ионов иттрия в кристаллическую решетку диоксида циркония.

Формование керамических заготовок на основе гранулированных порошков с последующим спеканием проводили согласно методике, описанной в разделе 2.4. Для образца Zr-8-S-Pg формование было затруднено, вероятно, ввиду высокой пористости. Развитая поверхность сорбирует влагу и газы из воздуха, при прессовании происходит частичное схлапывание пор и сжатие воздуха, сопровождающиеся перенапряжением в образце, при выпрессовке изделия происходит релаксирование, освобождение воздуха и, соответственно, образование трещин. Чтобы этого избежать, исходный порошок перед стадиями помола и РС обожгли при 900 °C. Коэффициент линейной усадки и относительная плотность керамических заготовок от pH осаждения гидратированного диоксида циркония серии Zr-8-S-Pg и образца TZ-3Y-Е представлены на рисунке 3.43. Показано, что все образцы имеют наибольший коэффициент линейной усадки на уровне от 27,9 до 33,5 %. Плотность керамических заготовок серии Zr-pH-S-Pg находится на уровне 94,5–96,5 % от теоретической, что на несколько процентов выше, чем для серии образцов Zr-pH-S (90,5–92,2 %). В ранней работе [136] также было показано повышение плотности и прочности керамических покрытий с использованием серной кислоты и проведением гидротермальной обработки после осаждения.



Рисунок 3.43 – Коэффициент линейной усадки (а) и относительная плотность (б) керамических заготовок от pH осаждения гидратированного диоксида циркония серии Zr-pH-S-Pg и образца TZ-3Y-E

Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошков диоксида циркония серии образцов Zr-pH-S и образца TZ-3Y-E, приведены в таблице 3.12. Показано повышение прочности при трехточечном изгибе для образцов серии Zr-pH-S-Pg по сравнению с серией

Zr-pH-S до 610 МПа, увеличение твердости до 1225, трещиностойкости до 10,5 МПа<sup>•</sup>м<sup>0,5</sup> и доли тетрагонального диоксида циркония до 92 %, а также снижение значений ОКР до 30–35 нм. Промывка и гидротермальная обработка осадков совместно с сульфатизацией привели к повышению механических характеристик керамики.

Таблица 3.12 – Свойства керамических заготовок, изготовленных из порошков диоксида циркония серии образцов Zr-pH-S-Pg и образца TZ-3Y-E

Образец	Прочность на трехточечный изгиб, МПа	Твердость (HV <sub>10</sub> )	К <sub>IС</sub> , МПа∙м <sup>0,5</sup>	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм
TZ-3Y-E	720	1364	6,6	100	95
Zr-3-S-Pg	610	1047	10,5	92	33
Zr-5-S-Pg	465	1108	9,2	92	30
Zr-8-S-Pg(900)	585	1224	8,4	92	35

СЭМ-изображения поверхности керамики образца Zr-8-S-Pg представлены на рисунке 3.44. На шлифованной поверхности образцов наблюдаются монолитные области плотноспеченных зерен, дефекты поверхности в виде трещин и пор. При этом в отличии от керамики из образца Zr-8-S, наблюдается небольшое количество достаточно крупных пор с размером на уровне 200 нм. Наличие крупных пор в керамике обусловлено либо неоднородностью уплотнения порошков в процессе прессования, либо высокой пористостью исходных порошков.





На рисунке 3.45 приведены распределения частиц по размеру образцов Zr-8-S и Zr-8-S-Pg. Распределения узкие, мономодальные с максимумом на 1,1 мкм. Несмотря на близкие размеры первичных частиц, которые формируют однородность прессовки, плотность образцов существенно отличается (Zr-8-S 90,6 %, Zr-8-S-Pg 96,5 % от теоретической). Вероятно,

повышение плотности для образца с промывкой и ГТО связано с высокой удельной поверхностью, а, следовательно, с повышением активности к спеканию.



Рисунок 3.45 – Распределение частиц по размеру образцов Zr-8-S и Zr-8-S-Pg

С целью изучения влияния температуры термообработки порошков диоксида циркония на механические свойства керамики образец Zr-8-S-Pg обжигали при температуре 900, 1000, 1100 °С. После термообработки порошки подвергали помолу, гранулированию и использовали для формования керамических заготовок, как описано в п.п. 2.3–2.4. В таблице 3.13 приведены свойства порошков диоксида циркония Zr-8-S-Pg, обожженного при температуре 800–1100 °С и сформированных из них керамических заготовок. Увеличение температуры обжига порошков диоксида циркония приводит к снижению удельной поверхности порошков от 58 до 5 м<sup>2</sup>/г и количества сульфат-ионов с 2,38 до 0,42 мас. %, а также возрастанию рН<sub>тнз</sub> от 2,3 до 6,7. При этом увеличение температуры обжига порошков выше 900 °C приводит к резкому увеличению доли моноклинного диоксида циркония в керамике, что сопровождается резким снижением прочности. Вероятно, снижение содержания сульфат-ионов вызывает увеличение значений рН<sub>тнз</sub>, что обусловливает снижение степени растворения оксида иттрия в процессе помола, приводящее к уменьшению степени стабилизации тетрагональной модификации диоксида циркония в керамике. В процессе нагрева до температуры 1350 °C происходит полное моноклинно-тетрагональное превращение, однако при охлаждении керамики ИЗ-За неравномерного распределения иттрия происходит обратный переход нестабилизированной иттрием части диоксида циркония в моноклинную модификацию, что сопровождается увеличением объема элементарной кристаллической ячейки, вызывает растрескивание керамики и снижение механической прочности.

		Порошок			Керамические заготовки				
Темпера тура обжига, ℃	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	D [4,3], мкм	SO <sub>4</sub> -ионы (мас. %)	рНтнз	Отн. плот- ность, %	Проч- ность, МПа	Твер- дость (HV <sub>10</sub> )	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм
800	58	17,4	2,38	2,3	Заготовка не формуется				
900	26,8	14,4	0,63	3,8	96,5	585	1225	92	35
1000	13,2	16,2	0,54	4,6	93,5	230	1035	42	38
1100	5,1	18,6	0,42	6,7	89,5	85	805	34	37

Таблица 3.13 – Свойства порошков диоксида циркония Zr-8-S-Pg, обожженного при температуре 800-1100 °С и сформированных из них керамических заготовок

#### Выводы по главе 3

1 Показано, что контролируемое двухструйное осаждение гидратированного диоксида циркония при постоянном значении pH от 3 до 8 приводит к формированию частиц, обладающих различными сочетаниями параметров удельной поверхности и пористости, формы и размеров частиц, фазового состава. Установлено, что увеличение pH контролируемого двухструйного осаждения от 3 до 8 приводит к росту значения удельной поверхности ксерогелей гидратированного оксида циркония от 2 до 41 м<sup>2</sup>/г, в тоже время, проведение промывки и гидротермальной обработки осадков гидратированного диоксида циркония после осаждения приводит к повышению значений удельной поверхности ксерогелей вне зависимости от pH осаждения до уровня  $451-580 \text{ м}^2/\text{г}$ .

2 Добавка сульфат-ионов перед осаждением и проведение промывки осадков с последующей гидротермальной обработкой в целом оказывают существенно большее влияние, чем значение pH контролируемого двухструйного осаждения на значения удельной поверхности и pH точки нулевого заряда порошков диоксида циркония. Так, изменение pH контролируемого двухструйного осаждения от 3 до 8 приводит к увеличению значения удельной поверхности порошков диоксида циркония существения удельной поверхности порошков диоксида циркония от 2 до 18 м<sup>2</sup>/г, тогда как добавка сульфат-ионов совместно с промывкой и гидротермальной обработкой приводят к росту удельной поверхности порошков от 2 до 44 м<sup>2</sup>/г.

3 Показано, что наиболее важными свойствами диоксида циркония для повышения плотности керамики являются высокая удельная поверхность и низкие значения pH<sub>TH3</sub> при добавлении оксида иттрия на стадии помола. Увеличение значения pH КДО от 3 до 8 приводит к повышению удельной поверхности диоксида циркония, что обусловливает рост плотности керамики от 56 до 78 % от теоретической. Промывка с ГТО осадков после осаждения обеспечивает увеличение удельной поверхности и снижение pH<sub>TH3</sub>, что повышает плотность

керамики до уровня значений от 78 до 97 % при доле тетрагонального диоксида циркония в керамике около 30 % и прочности 110–275 МПа. Добавка сульфат-ионов перед осаждением резко снижает значение pH точки нулевого заряда до значений 2,5, обусловливая низкий pH шликера, способствует частичному растворению оксида иттрия, что приводит к увеличению степени стабилизации тетрагональной фазы в керамике до 83–93 %, вследствие чего плотность керамики для всех образцов находится на уровне 92 %, прочность возрастает до 580 МПа, твердость (HV<sub>10</sub>) до 1100. Промывка и гидротермальная обработка сульфатированных осадков способствуют повышению содержания сульфат-ионов в порошках диоксида циркония за счет более эффективной сульфатизации гидратированного диоксида циркония, снижению значения pH<sub>TH3</sub> до 2,3, увеличению удельной поверхности порошков диоксида циркония 43–61 м<sup>2</sup>/г, за счет чего плотность керамики увеличивается до 96,5 %, прочность до 610 МПа, твердость (HV10) до 1225,  $K_{IC}$  до 8,7 МПа<sup>0,5</sup>.

4 Установлено, что увеличение температуры термообработки порошков сульфатированного диоксида циркония от 900 до 1100 °С повышает значения pH точки нулевого заряда порошков диоксида циркония с 3,8 до 6,7, снижает содержание сульфат-ионов и удельную поверхность, что в совокупности приводит к значимому уменьшению доли тетрагональной модификации диоксида циркония в керамике, полученной при добавке оксида иттрия на стадии помола, от 92 до 34 %, а также значимому снижению плотности и прочности керамики от 96,5 до 89,5 % и от 585 до 85 МПа соответственно.

5 Предложена гипотеза о влиянии значения рН<sub>тнз</sub> порошков диоксида циркония на характеристики керамики, полученной методом ХОП с последующим спеканием при температуре 1350 °C при добавлении оксида иттрия на стадии помола: низкое значение рН<sub>тнз</sub> порошков диоксида циркония снижает значение рН водного шликера на стадии помола, что обеспечивает частичное растворение оксида иттрия и способствует его более гомогенному распределению, что в свою очередь обеспечивает увеличение плотности, прочности, а также степени стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония в керамике.

### 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

Как показали результаты экспериментов, представленные в разделе 3, введение порошка оксида иттрия на стадии помола не обеспечивает полной стабилизации тетрагональной структуры в керамике диоксида циркония. Поэтому синтез стабилизированных порошков в дальнейшем осуществляли соосаждением циркония с иттрием из нитратных растворов с целью увеличения доли тетрагональной фазы в керамике за счет более однородного распределения иттрия в решетке ZrO<sub>2</sub>.

### 4.1 Исследование влияния условий синтеза гидратированных оксидов на свойства стабилизированного иттрием диоксида циркония и керамических заготовок на их основе

В разделе 3 настоящей диссертации установлено, что осаждение гидратированного диоксида циркония при значении pH=8 для всех серий образцов порошков приводит к получению керамических заготовок наибольшей плотности, кроме того, увеличение значения pH до 8 необходимо для полного осаждения гидроксида иттрия. Там же было показано, что на повышение плотности керамики положительно влияют введение сульфат-ионов, промывка и ГТО порошков  $ZrO_2$ , в которые  $Y_2O_3$  вводили на стадии помола. Чтобы выяснить подобное влияние на порошки диоксида циркония, полученные соосаждением с иттрием, для них проводили аналогичные операции.

Были синтезированы четыре образца (подробное описание в разделах 2.1.1 и 2.1.2): без дополнительных обработок (5Y); промывка и ГТО после соосаждения (5Y-Pg); с добавкой сульфат-ионов, промывкой и ГТО (5Y-S-Pg).

Средние массовые диаметры частиц после осаждения, сушки и обжига для образцов 5Y, 5Y-S, 5Y-Pg, 5Y-S-Pg приведены на рисунке 4.1. После осаждения все образцы имеют относительно низкие значения D [4,3] 10,6–12,5 мкм. Для образцов 5Y и 5Y-Pg наблюдалась склонность к агрегации частиц в ходе сушки до 270–290 мкм (D [4,3]). Последующий обжиг приводит к небольшому снижению среднего диаметра частиц до 215–276 мкм. Меньшей склонностью к агрегации отличаются образцы 5Y-S и 5Y-S-Pg, соосажденные с добавкой сульфат-ионов. Их размер после сушки составил 25–28 мкм, а после обжига увеличился до 63 мкм.

Размер частиц стабилизированного диоксида циркония выше, чем нестабилизированного, согласно результатам, полученным в разделе 3 настоящей работы, вследствие высокой склонности к агрегации в процессе дегидратации и термической обработки. Можно

предположить, что причиной этому является иттрий, который адсорбируется на поверхности гидратированного диоксида циркония и выступает в качестве адгезионной связки частиц.



Рисунок 4.1 – Средние массовые диаметры частиц после осаждения, сушки и обжига для образцов 5Y, 5Y-S, 5Y-Pg, 5Y-S-Pg

Значения удельной поверхности (а) и объема пор (б) образцов 5Y, 5Y-S, 5Y-Pg, 5Y-S-Pg после сушки и обжига приведены на рисунке 4.2. Показано, что ксерогели соосажденных образцов имеют схожие с ксерогелями гидратированного диоксида циркония параметры удельной поверхности и пористости. Оксиды соосажденных порошков имеют относительно высокие удельные поверхности: для образца 5Y – 20 м<sup>2</sup>/г, 5Y-Pg – 38 м<sup>2</sup>/г, 5Y-S – 41 м<sup>2</sup>/г, 5Y-S –  $Pg - 61 \text{ m}^2/\text{г}$ .



Рисунок 4.2 – Удельная поверхность (а) и объем пор (б) образцов 5Y, 5Y-S, 5Y-Pg, 5Y-S-Pg после сушки и обжига

Изотермы адсорбции/десорбции азота соосажденных оксидов приведены в приложении В (рисунок 5). Во всех образцах преобладают поры цилиндрической формы, образцы имеют широкое распределение пор по размерам с диаметром около 10–13 нм. Следует отметить, что образец 5Y-S-Pg имеет вторую петлю гистерезиса, характеризующую поры щелевидной формы, распределение пор по размерам бимодальное: диаметр пор около 3 нм и около 15 нм.

В разделе 3 настоящей диссертации было обнаружено, что для образцов Zr-8-Pg и Zr-8-S-Pg 800 °C, обладающих высокой пористостью, прессование было затруднено, поэтому для серии образцов, стабилизированных иттрием, было принято решение провести унифицированный обжиг образцов при 900 °C для формования керамики методом холодного одноосного прессования при одинаковых условиях.

Свойства порошков стабилизированного иттрием оксида циркония, обожженных при 900 °C, приведены в таблице 4.1. Показано, что образцы, полученные методом соосаждения, характеризуются большей степенью стабилизации тетрагональной фазы. Добавки 5 мас. % по  $Y_2O_3$  оказалось достаточно для полной стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония для образца 5Y при охлаждении порошков до комнатной температуры, при этом образец имеет размер OKP 25 нм. Образец 5Y имеет самое низкое значение удельной поверхности 14 м<sup>2</sup>/г, а pH<sub>TH3</sub>=6,1 согласуется с литературными данными для  $ZrO_2$ –5%  $Y_2O_3$  pH<sub>TH3</sub>=6,8–7 [122, 123].

Таблица 4.1 – Свойства порошков стабилизированного иттрием оксида циркония, обожженных при 900 °C

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	рНтнз	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм	Доля m-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР m-ZrO <sub>2</sub> , нм
5Y	14	6,1	100	25	—	_
5Y-Pg	29	6,6	86	20	14	21
5Y-S	33	4,4	49	20	51	24
5Y-S-Pg	29	4,9	88	26	12	26

Промывка с ГТО для образца 5Y-Pg привела к увеличению удельной поверхности до 33 м<sup>2</sup>/г и рН<sub>TH3</sub> до 6,6, что, вероятно, связано с наличием 14 % моноклинной фазы в образце. Удаление солей и плавная дегидратация частиц в процессе обработок повысили дефектность структуры, что, вероятно, обусловило формирование кристаллитов небольшого размера – значения ОКР тетрагонального диоксида циркония 20 нм и снижение степени стабилизации тетрагональной модификации.

Для порошков сульфатированного стабилизированного диоксида циркония 5Y-S и 5Y-S-Pg наблюдается увеличение pH<sub>TH3</sub> до 4,4–4,9 по сравнению с нестабилизированными образцами за счёт наличия оксида иттрия, для которого характерно значение pH<sub>TH3</sub> около 10, а

также за счет удерживания сульфат-ионов иттрием ввиду большой способности к координации с сульфат-ионами. Высокое содержание моноклинной фазы 51 % для образца 5Y-S, вероятно, связано с повышенным содержанием сульфат-ионов в образце, за счет чего иттрий сегрегирует в матрице оксида циркония и не обеспечивает полную стабилизацию тетрагональной фазы в порошке.

Синтезированные порошки подвергали помолу в бисерной мельнице, как описано в п.п. 2.3.1. Зависимость среднего массового диаметра частиц от длительности помола образцов 5Y, 5Y-S, 5Y-Pg, 5Y-S-Pg приведена на рисунке 4.3. Все оксиды, обожженные при 900 °C, несмотря на различную склонность к агрегации, в процессе помола в бисерной мельнице измельчаются до средних размеров частиц от 0,9 до 2 мкм. Образец 5Y-S измельчается до значения D [4,3] 0,9 мкм, вероятно, это связано со слабыми связами в агрегатах за счёт сульфатизации поверхности частиц, а также низкого значения pH<sub>TH3</sub>, что приводит к низкому значению pH шликера на стадии помола и, как следствие, сохранению стабильности дисперсных частиц.



Рисунок 4.3 – Зависимость среднего массового диаметра частиц от длительности помола образцов 5Y, 5Y-S, 5Y-Pg, 5Y-S-Pg

Гранулирование порошков, формование и спекание керамических заготовок, а также определение механических характеристик проводили, как описано в п.п. 2.3–2.6. В таблице 4.2 приведены свойства керамических заготовок, сформированных из обожженных (900 °) порошков стабилизированного диоксида циркония. Следует отметить, что из порошков 5Y со 100 %-й тетрагональной решеткой ZrO<sub>2</sub>, после формования и спекания (1350 °C) получили керамику, имеющую в своей структуре 3,7 ат. % моноклинной фазы. Эти образцы имели большой коэффициент линейной усадки (31,4 %) и самое высокое значение OKP – 90 нм.

Плотность керамики из порошка 5Y составляет 92,2 % от теоретической и прочность 385 МПа, что существенно выше, чем у образцов, в которые оксид иттрия вводили на стадии помола. Вероятно, в процессе спекания керамики из-за высокой скорости роста зерен произошла сегрегация иттрия, что привело к частичной дестабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония. Образец 5Y-S содержит наименьшее количество тетрагональной фазы 92 % со значением ОКР 20 нм, что обусловливает наименьшие показатели относительной плотности 81,9 % от теоретической и прочности при трехточечном изгибе 240 МПа. Наибольшие значения относительной плотности на уровне 96,8 %, прочности на уровне 400 МПа, твердости 1224 и доли тетрагональной фазы 97 % характерны для керамического образца 5Y-S-Pg. Как и для керамики, изготовленной из порошков, в которые  $Y_2O_3$  вводили на стадии помола, керамические образцы, синтезированные путем КДО сульфатированных осадков с последующей промывкой и ГТО, имели высокую прочность – 400 МПа. Но следует отметить, что прочность образца Zr-8-S-Pg 900 °C была выше и составила 585 МПа.

Таблица 4.2 – Свойства керамических заготовок, сформированных из порошков, стабилизированного иттрием диоксида циркония, обожженных при 900 °C

Образец	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм	Коэф. лин. усадки, %	Относительная плотность, %	Механическая прочность, МПа	Твердость, HV <sub>10</sub>
5Y	96	90	31,4	92,2	385	863
5Y-Pg	95	25	30,2	95,5	255	1143
5Y-S	92	20	23,3	81,9	240	507
5Y-S-Pg	97	48	34,7	96,8	400	1224

Интересно, что для керамики, сформированной из порошка 5Y, содержащей 100 % фазы тетрагонального диоксида циркония, характерна низкая плотность, тогда как для керамики, сформированной из образцов 5Y-Pg и 5Y-S-Pg, содержащих 14 и 12 % фазы моноклинного диоксида циркония, плотность значимо выше. При этом содержание фазы моноклинного диоксида циркония в керамике для всех образцов находится на одном уровне (от 3 до 5 %). Вероятно, при спекании керамики фаза моноклинного диоксида циркония трансформируется в тетрагональную. Переход моноклинной фазы в тетрагональную обеспечивает высокую интенсивность процессов массопереноса при низкой температуре спекания и, как следствие, может вызывать увеличение плотности керамики. Это можно объяснить частным случаем эффекта Хедвелла, который заключается в повышении реакционной способности и скорости полиморфных превращениях, благодаря временной нестабильности реакции при кристаллической решетки [108]. В свою очередь, низкое значение плотности керамики,

изготовленной из порошка 5Y-S, содержащего 51 % фазы моноклинного диоксида циркония может быть объяснено высоким содержанием сульфат-ионов в этом образце, препятствующих уплотнению порошка на стадии прессования.

# 4.2 Исследование влияния температуры обжига и времени помола образца 5Y-S-Pg на свойства керамических заготовок

Влияние температуры обжига на свойства стабилизированных порошков диоксида циркония и сформированной из них керамики исследовано на примере образца 5YZr-S-Pg. Обжиг порошка 5Y-S-Pg проводили при 800, 900, 1000, 1100 °C. Распределения частиц по размерам, D [4,3] и дисперсия размеров (D90-D10)/D50 образца 5Y-S-Pg от температуры обжига приведены на рисунке 4.4. Интересно, что с увеличением температуры обжига от 800 до 1000 °C происходит увеличение размеров крупной фракции агрегатов, а при 1100 °C наблюдается дезагрегация частиц крупных фракций, при этом порошок обладает мономодальным распределением частиц по размерам с максимумом около 0,9 мкм.



Рисунок 4.4 – Распределения частиц по размерам (а), зависимости D [4,3] и дисперсии размеров частиц (б) от температуры обжига образца 5Y-S-Pg

Зависимости содержания моноклинной модификации и D [4,3] (а), количества сульфатионов и значений удельной поверхности (б) от температуры обжига образца 5YZr-S-Pg приведены на рисунке 4.5. Увеличение температуры обжига порошков от 800 до 1100 °C приводит к увеличению доли моноклинной фазы от 8,4 до 48,2 %.



Рисунок 4.5 – Зависимости содержания моноклинной модификации и D [4,3] (a), количества SO<sub>4<sup>2-</sup></sub> ионов и значений удельной поверхности (б) от температуры обжига образца 5YZr-S-Pg

Вероятно, увеличение доли моноклинного диоксида циркония происходит из-за снижения количества дефектов структуры, а также снижения содержания сульфат-ионов, стабилизирующих тетрагональную модификацию. Существенное снижение удельной поверхности от 61 до 9 м<sup>2</sup>/г (практически в семь раз) свидетельствует о снижении удельного количества поверхностных дефектов. В свою очередь, увеличение доли моноклинной структуры диоксида циркония с 17 до 48 % вызывает дезагрегацию частиц порошка до среднего размера 1,1 мкм вследствие механических напряжений, вызванных увеличением объема решетки диоксида циркония на 4,5 % при тетрагонально-моноклинном переходе. Снижение удельной поверхности и содержания сульфат-ионов в образце с увеличением температуры обжига способствуют повышению доли моноклинной фазы.

Изотермы адсорбции/десорбции азота для образца 5Y-S-Pg, обожженного при разных температурах, представлены на рисунке 4.6 (а). При увеличении температуры обжига происходит уменьшение удельной поверхности и пористости порошков. При 800 °C наблюдаются две петли гистерезиса, характеризующие наличие пор щелевидной и цилиндрической формы. Распределение пор по размерам бимодальное с максимумами около 3 и 15 нм. При увеличении температуры обжига до 900 °C также наблюдаются две петли гистерезиса, однако петля, характеризующая щелевидную форму пор, сдвигается в область большего относительного давления, что связано с увеличение размеров пор. Распределение пор по размерам также бимодальное: 8 и 20 нм. При увеличении температуры обжига до 1000 °C на изотерме наблюдается одна петля гистерезиса, но сохраняется бимодальное распределение пор по размерам с максимумами около 5 и 13 нм. Увеличение температуры обжига до 1100 °C приводит к формированию порошков с широким мономодальном распределением пор по размерам с максимумом около 4 нм.

104



Рисунок 4.6 – Изотермы (а) и распределение пор по размерам (б) образца 5Y-S-Pg для температуры обжига 800–1100 °C

Синтезированные порошки подвергали помолу и гранулированию. После чего из порошков формовали и спекали керамику. Свойства керамических образцов, полученные из порошков 5Y-S-Pg, обожженных при температуре 900–1100 °C, приведены в таблице 4.3. Несмотря на то, что исходные порошки отличались размерами частиц и содержанием моноклинной фазы, полученные из них керамические образцы имели практически одинаковый фазовый состав (92–97 % тетрагональной фазы) и близкие значения плотности, твердости и трещиностойкости.

С увеличением температуры обжига порошков в структуре диоксида циркония увеличивается доля моноклинной фазы вплоть до 48%. Увеличение прочности керамики с ростом температуры обжига порошков может быть обусловлено увеличением содержания в ней количества фазы моноклинного диоксида циркония, который, как известно, может выступать в качестве упрочняющей фазы.

Таблица 4.3 – Свойства керамических заготовок, сформированных из порошков 5Y-S-Pg, обожженных при температуре 900–1100 °C

	Относительная плотность керамики, %	Прочность керамики, МПа	Твердость, HV <sub>10</sub>	К <sub>IС</sub> , МПа <sup>.</sup> м <sup>0,5</sup>	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм
5Y-S-Pg(900)	96,8	400	1252	7,4	97	48
5Y-S-Pg(1000)	97,7	450	1320	8,5	97	90
5Y-S-Pg(1100)	95,8	620	1210	7,9	92	20

Для увеличения содержания тетрагональной фазы в керамическом образце 5Y-S-Pg-1100 проводили предварительную механоактивацию сульфатированных соосажденных порошков, варьируя длительность их помола в бисерной мельнице. Влияние длительности помола на

105

свойства керамических заготовок образца 5Y-S-Pg-1100 представлено в таблице 4.4. Результаты показывают, что в процессе помола происходит механоактивация порошковой смеси, что повышает активность массопереноса в процессе спекания керамики. С увеличением длительности помола заметно увеличиваются значения ОКР для тетрагонального диоксида циркония. Тем самым можно предположить, что в керамике происходит рост зерен.

Таким образом длительность помола порошка не менее 12 часов приводит к повышению содержания тетрагональной фазы до 98 % в керамике и к росту относительной плотности до 98,5 %. Эти значения значительно выше, чем у сравнительного образца TZ-3Y-E (Tosoh) – 97,6 %.

Таблица 4.4 – Влияние длительности помола в бисерной мельнице на свойства керамических заготовок образца 5Y-S-Pg-1100

Длительность помола, ч.	Относительная плотность, %	Прочность, МПа	Твердость, HV <sub>10</sub>	К <sub>IС</sub> , МПа`м <sup>0,5</sup>	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм
2	95,8	620	1210	7,9	92	20
6	97,3	650	1220	8,3	92	31
12	98,5	700	1293	6,0	98	50

СЭМ-изображения микрошлифов керамики с наибольшей плотностью, полученной из порошков 5Y-S-Pg-1100 после 12 часов помола, приведены на рисунке 4.7. Из рисунков видно, что поверхность керамики малопористая, при этом можно увидеть неровности поверхности, вероятно вызванные вырыванием зерен с поверхности при шлифовании керамики. При больших увеличениях (б) наблюдается однородная поверхность шлифов, видно, что зерна керамики плотно прилегают, слабо различима граница зерен.



Рисунок 4.7 – СЭМ-изображения поверхности керамики образца 5Y-S-Pg-1100 после 12 часов помола

#### Выводы по главе 4

1 Показано, что совместное осаждение гидроксидов циркония и иттрия приводит к более равномерному распределению иттрия и, как следствие, к увеличению прочности и плотности керамики. Промывка в сочетании с ГТО, а также добавка сульфатов-ионов в сочетании с промывкой и ГТО приводят к росту содержания фазы моноклинного диоксида циркония в порошках, при этом плотность керамики значимо увеличивается.

2 Обнаружено, что при увеличении температуры термообработки порошков сульфатированного диоксида циркония, соосажденного с иттрием, от 1000 до 1100 °C происходит снижение среднего массового диаметра частиц от 41 до 1 мкм, сопровождающееся увеличением доли моноклинной модификации диоксида циркония с 17 до 48 %, снижением содержания сульфат-ионов с 0,78 до 0,18 мас. % и значения удельной поверхности с 18 до 9 м<sup>2</sup>/г. Дезагрегация происходит при разрушении частиц порошков за счет увеличения объема элементарной ячейки, вызванного тетрагонально-моноклинным фазовым переходом.

3 Установлено, что увеличение температуры термообработки порошков сульфатированного диоксида циркония, стабилизированного иттрием, от 900 до 1100 °C повышает прочность керамики от 400 до 620 МПа. Увеличение температуры обжига порошков снижает удельную поверхность от 29 до 9 м<sup>2</sup>/г и содержание сульфат-ионов от 1,13 до 0,14 мас. %, а также повышает долю моноклинной модификации диоксида циркония от 12 до 48 %. Увеличение температуры обжига порошков сопровождается увеличением прочности керамики, вероятно из-за роста содержания в ней количества фазы моноклинного диоксида циркония.

4 Показано, что увеличение длительности помола в бисерной мельнице от 2 до 12 часов порошка сульфатированного диоксида циркония, стабилизированного иттрием и обожжённого при 1100 °C, приводит к росту зерен в спеченной керамике от 20 до 50 нм, что сопровождается повышением плотности от 95,8 до 98,5 % относительно теоретической.

5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ПОРОШКА И ВЫПУСК ОПЫТНОГО ОБРАЗЦА

По результатам исследований, проведенных в разделах 3 и 4 настоящей диссертации, предложена технологическая схема синтеза порошков на основе диоксида циркония для изготовления высокоплотной керамики при пониженной температуре спекания. По разработанной технологии синтезирован опытный образец порошкового материала. Проведены сравнительные испытания полученных образцов с зарубежным аналогом компании Tosoh (Япония) и отечественным аналогом компании АО «Чепецкий механический завод» (г. Глазов).

## 5.1 Технология синтеза порошков на основе диоксида циркония для изготовления высокоплотной керамики

В 3 разделе настоящей диссертации было установлено, что осаждение гидратированного оксида циркония из предварительно сформированной сульфатированной суспензии методом КДО при pH=8 с последующей промывкой и гидротермальной обработкой, а также сушкой и обжигом осадков при 900°С приводит к образованию порошка диоксида циркония (Zr-8-S-Pg). Образец обладает средним массовым диаметром 14 мкм, удельной поверхностью 27 м<sup>2</sup>/г, содержит 0,63 % сульфат-ионов и имеет pH<sub>TH3</sub>=3,8. После помола этого порошка с оксидами иттрия и алюминия, гранулирования, ХОП и спекания при 1350°С была получена керамика с относительной плотностью 96,5 % от теоретической, прочностью 585 МПа, твердостью 1225 (HV<sub>10</sub>). Достаточно высокие механические характеристики удалось достичь благодаря последовательным стадиям синтеза гидратированного оксида. Формирование сульфатированной суспензии путем введения серной кислоты в полимеризованный раствор оксонитрата циркония позволило получить слабоагрегированные порошки – за счет адсорбции сульфат-ионов на поверхности гидратированных частиц в процессе сушки и обжига не происходило образование плотных агрегатов. Также за счет адсорбции сульфат-ионов оксид циркония имеет низкое значение рНтнз, что привело к частичному растворению оксида иттрия при помоле и обеспечило стабилизацию тетрагональной фазы (92 % t-ZrO2 в керамике). Стадия промывки водным раствором аммиака от нитрат-ионов с последующей гидротермальной обработкой привели к дезагрегации частиц оксида циркония за счет удаления солей и повышения удельной поверхности благодаря плавной дегидратации осадков в процессе ГТО. Обжиг при 900°С обеспечивал сохранение достаточно высокой удельной поверхности для спекания частиц, при небольшом объеме пор для предотвращения трещин при прессовании заготовки. Добавка 0,25 % оксида алюминия обеспечивает снижение температуры спекания керамики.

В разделе 4 настоящей диссертации было проведено соосаждение циркония и иттрия методом КДО при pH=8 и установлено, что синтезированные из сульфатированной суспензии с
последующей промывкой и ГТО порошки способствуют формированию высокоплотной керамики. Однако, при увеличении температуры обжига оксидов до 1100 °C наблюдается дезагрегация частиц до 1 мкм и увеличение доли m-ZrO<sub>2</sub> до 48 %, что приводит к интенсификации процессов массопереноса при спекании керамики и повышению прочности до 620 МПа. Увеличение длительности помола порошков до 12 часов перед стадией распылительной сушки приводит к механоактивации частиц, что позволяет повысить плотность керамики до 98,5 % от теоретической, прочность до 700 МПа, а долю стабилизированной тетрагональной фазы до 98 %. Проведенные эксперименты и полученные теоретические закономерности позволили предложить технологию синтеза порошков на основе диоксида циркония для изготовления высокоплотной керамики методом холодного прессования при пониженной температуре спекания (рисунок 5.1).



Рисунок 5.1 – Технологическая схема синтеза порошков на основе диоксида циркония для получения высокоплотной керамики

Важнейшими стадиями в технологии являются добавление серной кислоты, гидролиз суспензии гидроксосульфата циркония в условиях КДО, обработка осадка гидратированного диоксида циркония и обжиг порошка при выбранной на основании проведенных экспериментов температуре.

#### 5.2 Производство опытного образца

По разработанной технологической схеме синтеза наработан опытный образец массой 700 г. Для этого на первой стадии 3000 г оксокарбоната циркония растворили в 1,311 л концентрированной азотной кислоты с добавлением дистиллированной воды 4,9 л до концентрации раствора в пересчете на диоксид циркония 150 г/л. Полученный раствор нагрели до 80 °C, выдержали 1 час при этой температуре с последующим охлаждением до комнатной температуры с целью полимеризации раствора. При перемешивании в раствор тонкой струйкой ввели 0,28 л концентрированной серной кислоты для формирования сульфатированной суспензии. Оксид иттрия в количестве 66,5 г растворили в 0,062 л концентрированной азотной кислоты и добавили к сульфатированной суспензии. В пластиковую бочку объемом 167 л перед началом осаждения заливали 3 л дистиллированный воды. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака с концентрацией 15 мас. %. При комнатной температуре при постоянном перемешивании со скоростью 300 об/мин верхнеприводной мешалкой в бочку при помощи перистальтических насосов подавали сульфатированную суспензию со скоростью 40 мл/мин и водный раствор аммиака. Значение рН осаждения поддерживали на постоянном уровне 8 с шагом в 1 единицу, отклонение от заданного значения в ходе осаждения не превышало 0,2 единиц. Поддержание значения рН реакционного объёма на постоянном уровне осуществляли за счет регулирования подачи раствора аммиака при использовании автоматической системы управления, снабженной электромагнитным клапаном, связанным с перистальтическим насосом подачи осадителя и рН-метром. После осаждения осадок фильтровали при помощи нутч-фильтра и на фильтре промывали водным раствором аммиака 1-2 мас. % в количестве 15 л. После промывки осадок суспендировали в 5 л водного раствора аммиака 1-2 мас. %. Полученную суспензию нагревали при постоянном перемешивании до 90-95 °C с последующим охлаждением и фильтрацией. Осадок раскладывали на подложки толщиной не более 5-7 см и сушили в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 24 часов. Затем высушенный ксерогель помещали в тигли и обжигали в муфельной печи с нагревом до 1100 °C за 3 часа с последующей выдержкой при этой температуре в течение 3 часов и охлаждением в выключенной муфельной печи с закрытой дверцей. Далее полученный порошок смешивали с 2,75 г оксида алюминия, 16,5 г органического дисперсанта Nopcall, 3 л дистиллированной воды и мололи в течение 12 часов в бисерной проточной мельнице. После чего суспензию подавали в разогретую камеру

распылительной сушилки (температура горячего воздуха на выходе из сушилки составляла 170–200 °С) через пневматическую двухфазную (суспензия-воздух) распылительную форсунку. Подачу суспензии осуществляли с помощью перистальтического насоса со скоростью 10 мл/мин.

На рисунке 5.2 приведены СЭМ-изображения порошка на основе диоксида циркония, синтезированного по разработанной технологии. Готовый порошок представлен глобулярными частицами с диаметром от 10 до 50 мкм. Глобулы состоят из первичных частиц с размерами порядка 20-30 нм. По форме и размерам частиц полученный порошок близок к порошку марки TZ-3Y-E (Tosoh).



Рисунок 5.2 – СЭМ-изображения порошка на основе диоксида циркония, синтезированного по разработанной технологии при увеличении x250 (а) и x20000 (б)

На рисунке 5.3 приведено распределение частиц порошка опытного образца по размерам. Порошок содержит две фракции с максимумами около 1 мкм и 45 мкм. Под воздействием ультразвука синтезированный порошок легко разрушается на фракции с максимумами размера частиц около 0,1 мкм и 0,7 мкм.



Рисунок 5.3 – Распределение частиц по размерам порошка опытного образца

По гранулометрическому составу и прочности агрегатов, которые разрушаются под внешним воздействием, синтезированный порошок близок по свойствам с порошком TZ-3Y-E.

На рисунке 5.4. приведены изотерма адсорбции/десорбции азота и распределение пор по размерам для порошков опытного образца и TZ-3Y-E. Опытный образец имеет удельную поверхность 13 м<sup>2</sup>/г, широкое распределение пор по размерам с максимумом около 4 нм, объем пор 0,023 мг/л, что находится на одном уровне с порошком TZ-3Y-E. Образцы имеют IV тип изотерм и H3 тип щелевидных пор, образованных плоскопараллельными частицами.



Рисунок 5.4 – Изотерма адсорбции/десорбции азота (а), распределение пор по размерам (б) порошков опытного образца и TZ-3Y-E

На рисунке 5.5 приведены дифрактограмма и фазовый состав порошков TZ-3Y-E и опытного образца. диоксида циркония. Фазовый состав и значение OKP опытного образца (содержит 52,1 % тетрагональной и 47,9 % моноклинной фазы) несколько отличаются по сравнению с порошком TZ-3Y-E (72,5 % t-ZrO<sub>2</sub>, OKP 24 нм), что вероятно связано с различными условиями синтеза порошков.



Рисунок 5.5 – Дифрактограмма и фазовый состав порошков TZ-3Y-E (а) и опытного образца (б)

Условия формования и спекания керамических заготовок описаны в п.п. 2.4 и 2.6. На рисунке 5.6. приведена дифрактограмма керамики из опытного образца. В образце присутствует 96,7 % тетрагонального диоксида циркония с размером ОКР 37 нм и 3,3 % моноклинной модификации с размером ОКР 24 нм. Присутствие небольшого количества моноклинной фазы в керамике частично стабилизированного диоксида циркония обусловлено полиморфным переходом метастабильной тетрагональной модификации в моноклинную при охлаждении заготовки после спекания. Наличие небольшого количества моноклинной модификации способствует повышению прочности керамики [3]. Значения ОКР в керамике из опытного образца оказались ниже, чем из порошка TZ-3Y-E (ОКР 95 нм).



Рисунок 5.6 – Дифрактограмма керамики из опытного образца и фазовый состав диоксида циркония

На рисунке 5.7. приведены СЭМ-изображения микрошлифов керамики из порошка TZ-ЗҮ-Е и опытного образца. Микроструктуры шлифов у обоих порошков схожи, отмечается плотноспеченная однородная поверхность керамики, наличие пор и трещин по границам зерен не наблюдается.



Рисунок 5.7 – Микрошлифы керамики из порошка TZ-3Y-E (а, в) и из опытного образца (б, г)

На рисунке 5.8. представлены СЭМ-изображения слома керамики из порошка TZ-3Y-E и опытного образца. Керамика из порошка TZ-3Y-E (рисунок 5.8, а, в) состоит из однородных зерен размером 50–200 нм, которые имеют плотную упаковку. Пор в образце не наблюдается, но видны области со слаборазличимой границей зерен. Керамика из опытного образца (рисунок 5.8, б, г) состоит из зерен размером 50–150 нм, у нее также отмечается плотная однородная структура, однако присутствуют достаточно большие плотноспеченные участки со слаборазличимыми границами зерен.

Содержание серы в керамических заготовках определяли при помощи рентгенофлуоресцентного анализа. Для керамики из опытного образца концентрация серы оказалась меньше предела обнаружения (менее 0,0005 ат. %), что говорит о практически полном удалении сульфатов из керамики при температуре обжига до 1350 °C. Для образца керамики из порошка TZ-3Y-E присутствие серы также не было обнаружено.



Рисунок 5.8 – СЭМ-изображения слома керамики из порошков TZ-3Y-E (а, в) и опытного образца (б, г)

### 5.3 Результаты сравнительных испытаний порошков

Для проведения сравнительных испытаний и статистической обработки результатов были изготовлены 9 керамических заготовок из опытного образца и 6 заготовок из порошка марки TZ-ЗY-E. Средние значения плотности и прочности керамических заготовок, изготовленных из порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и опытного образца приведены в таблице 5.1. Средние значения твердости и критического коэффициента интенсивности напряжений керамических заготовок, изготовленных из порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и опытного образца, представлены в таблице 5.2. Плотность керамических заготовок из опытного образца до спекания составляет в среднем 2,50 г/см<sup>3</sup>, что выше, чем плотность TZ-3Y-E (2,26 г/см<sup>3</sup>). Несмотря на это образцы имеют близкие значения плотности после спекания на уровне 5,95 г/см<sup>3</sup>, что соответствует 97,7 % относительно теоретической плотности. Твердость по Виккерсу керамических заготовок TZ-3Y-E и опытного образца при нагрузке HV<sub>10</sub> составляет 1360 и 1330 (HV<sub>10</sub>), соответственно. Критические коэффициенты интенсивности напряжений K<sub>IC</sub> керамических заготовок TZ-3Y-E и опытного образца составляют 6,6 и 7,1 МПа·м<sup>1/2</sup>, соответственно.

Ofmanau	Плотн	ость до	Плотнос	ть после	Относи	тельная	Механи	ическая
Ооразец	спекан	ия, г/см <sup>3</sup>	спекания, г/см <sup>3</sup>		плотность, %		прочность, МПа	
	T7 3V F	Опытный	T7 3V F	Опытный	T7 3V E	Опытный	T7 3V F	Опытный
	1Z-31-E	образец	1Z-31-E	образец	12-31-6	образец	12-31-6	образец
1	2,22	2,54	5,97	5,94	98,1	97,6	708	726
2	2,26	2,54	5,93	5,95	97,4	97,7	665	810
3	2,32	2,53	5,96	5,93	97,9	97,4	731	804
4	2,34	2,51	5,97	5,94	98,1	97,6	765	827
5	2,20	2,55	5,94	5,93	97,6	97,4	663	707
6	2,19	2,53	5,89	5,96	96,8	97,9	798	840
7		2,54		5,96		97,9		
8		2,22		5,96		97,9		
9		2,55		5,95		97,7		
Сред. знач.	2,26±0,05	2,50±0,07	5,94±0,03	5,95±0,01	97,7±0,4	97,7±0,1	720±45	785±45

Таблица 5.1 – Средние значения плотности и прочности керамических заготовок, изготовленных из порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и опытного образца

Таблица 5.2 – Средние значения по твердости и критическому коэффициенту интенсивности напряжений керамических заготовок, изготовленных из порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и опытного образца

Образец	Твердость, HV <sub>10</sub>		К <sub>IC</sub> , МПа <sup>.</sup> м <sup>1/2</sup>	
	TZ-3Y-E	Опытный образец	TZ-3Y-E	Опытный образец
1	1353	1328	6,8	6,5
2	1333	1317	6,2	7,2
3	1369	1378	6,4	6,6
4	1382	1316	6,3	6,8
5	1383	1302		
Среднее значение	1360±20	1330±30	6,6±0,3	7,1±0,4

Статистическая обработка значений прочности, твердости и трещиностойкости при помощи критериев Фишера и Стьюдента для двух средних, рассчитанная по ГОСТ Р 50779.21-2004 [137], показала, что различие средних значений являются незначимыми. Таким образом, свойства керамических заготовок, изготовленных порошков опытного образца и марки TZ-3Y-E (Tosoh), практически идентичны.

Зависимость относительной плотности и прочности от температуры спекания керамики, изготовленной из порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и опытного порошка, приведены на рисунке 5.9. Разброс между значениями плотностей двух образцов керамики, сформированных из порошков опытного образца и марки TZ-3Y-E при температурах спекания керамики 1300-1350 °C, статистически не значим, что определено при помощи критерия Стьюдента для

сравнения двух средних. При температурах спекания керамики 1250 и 1400 °C разброс между значениями плотностей становится значимым. Разброс между значениями механической прочности керамики, сформированных из порошков опытного образца и марки TZ-3Y-E при температурах спекания керамики 1250–1350 °C, статистически незначим. При температуре спекания керамики 1400 °C прочность керамики из опытного образца значимо выше прочности образца из порошка TZ-3Y-E.



Рисунок 5.9 – Зависимость относительной плотности (а) и прочности (б) от температуры спекания керамики, изготовленной из порошков марки TZ-3Y-E (Tosoh) и опытного образца

Влияние температуры спекания керамики на содержание тетрагональной фазы и размер OKP для образца TZ-3Y-E и опытного образца приведено в таблице 5.3. Показано, что полностью стабилизированный тетрагональный диоксид циркония с наибольшим размером OKP 100 нм формируется при температуре спекания 1300–1350 °C для образца TZ-3Y-E, для опытного образца – при температуре спекания 1250–1300 °C. Дальнейшее увеличение температуры спекания керамики приводит к появлению небольшого количества моноклинной фазы порядка 5 % и сопровождается резким снижением значений размеров OKP до 35 нм, что вероятно вызвано рекристаллизацией. Появление небольшого количества моноклинной фазы в керамике как из порошка TZ-3Y-E, так и из опытного образца приводит к повышению предела прочности на изгиб за счет возникновения сжимающих остаточных напряжений [90, 138]. Напряжения, вызванные полиморфным тетрагонально-моноклинным превращением диоксида циркония, препятствуют распространению трещин (трансформационное упрочнение): в момент начала распространения трещины концентрация растягивающих напряжений в вершине трещины вызывает локальный тетрагонально-моноклинный переход, что сопровождается объёмным расширением; при дальнейшем распространении трещина окружается областью моноклинной структуры диоксида циркония, что создает сжимающие напряжения, способствующие торможению трещины [139, 140]. В работе [141] показано, что восприимчивость керамики на основе диоксида циркония к полиморфному превращению t-m зависит от состава, вида стабилизатора, размеров зерна, а также параметров обработки керамики.

Таблица 5.3 – Влияние температуры спекания керамики на содержание тетрагональной модификации и размер ОКР для образца ТZ-3Y-Е и опытного образца

Тамиаратира	TZ-3	Y-E	Опытный образец		
спекания, °С	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм	Доля t-ZrO <sub>2</sub> , ат. %	ОКР t-ZrO <sub>2</sub> , нм	
1250	99	100	100	110	
1300	100	100	100	110	
1350	100	95	97	37	
1400	95	35	94	35	

Протокол и акт сравнительных испытаний порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и опытного образца приведены в приложениях Г и Д. По результатам проведенных испытаний порошки, синтезированные по разработанной технологии, не уступают по характеристикам порошкам марки TZ-3Y-E, что является подтверждением соответствия результатов работы мировому уровню науки и техники.

Дополнительно исследовали влияние шлифовки и снятия фасок керамических брусков перед измерением механической прочности (таблица 5.4). Показано, что при более тщательной полировке и тонком снятии фасок удалось получить прочность образцов выше 1000 МПа, что отвечает требованием, указанным в спецификации [102] порошка TZ-3Y-E.

Таблица 5.4 – Влияние обработки керамических брусков перед измерениями на механическую прочность образца TZ-3Y-E и опытного образца

	Прочность, МПа	Прочность, МПа	Прочность, МПа
Οδηρδοτικο δηγιοκορ	Шлифовка граней,	Шлифовка граней,	Без шлифовки граней,
Обработка брусков	мягкое снятие фасок	грубое снятие фасок	грубое снятие фасок
Опытный образец	1080	780	530
TZ-3Y-E	1010	720	_

Независимые испытания опытного порошка, порошка TZ-3Y-E (Tosoh), и порошка ДЦИ-3 компании АО «Чепецкий механический завод» были проведены компанией ООО «Нанокерамика» в городе Томске. Порошки прессовали при давлениях 200 и 400 МПа, керамику спекали при температурах 1350, 1400 и 1500 °C. Механические характеристики циркониевой керамики из порошков различных производителей при различных температурах спекания и

давлениях прессования представлены в таблице 5.5. Установлено, что японский порошок хорошо спекается уже при 1350 °C. Пористость полученной из него керамики составляет порядка 3 %, а при повышении давления прессования снижается до 2 %. Можно предположить, что изостатическое прессование позволит понизить пористость до 1 % и менее. Керамика на основе опытного порошка демонстрирует схожие показатели с эталонной керамикой из японского порошка. Керамика на основе порошка ДЦИ-3 при температуре спекания 1350 °C остаётся достаточно пористой (18–15 %), при этом повышение давления прессования не оказывает никакого влияния на керамику из ДЦИ-3. Это, по-видимому, обусловлено осколочной формой агломератов исходного порошка и его низкой активностью к спеканию.

Таблица 5.5 – Механические характеристики циркониевой керамики из порошков различных производителей при варьировании температуры спекания и давлении прессования

Исследуемый параметр	Давление прессования. МПа	TZ-3Y-E	ДЦИ-3	Опытный порошок
	Температура спекан	ия 1350 °C		порошок
П	200	5,87	4,98	5,85
ПЛОТНОСТЬ, Г/СМ	400	5,94	4,96	5,96
	200	3	18	3
Пористость, 70	400	2	18	2
Твердость, ГПа	200	12	1	12
Прочность на сжатие, МПа	200	1200	220	1300
	Температура спекан	ия 1400 °С		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	200	6,00	5,26	5,96
Пористость, %	200	1	13	2
Твердость, ГПа	200	12	2	12
	Температура спекан	ия 1500 °C		
Плотность, $\Gamma/cm^3$	200	6,05	5,60	6,01
Пористость, %	200	0	7	1
Твердость, ГПа	200	12	5	13

Испытания на твердость показали, что керамика на основе порошков TZ-3Y-E и опытного порошка после спекания при 1350 и 1400 °C демонстрирует пиковую твердость в 12 ГПа, а при температуре 1500 °C твердость керамики из опытного порошка достигает 13 ГПа. Керамика на основе порошка ДЦИ-3 демонстрирует очень низкую твердость, которая далека от интересующих значений в 12 ГПа.

Исследование предела прочности на сжатие показало, что керамика на основе порошка TZ-3Y-E обладает прочностью 1200 МПа, керамика на основе опытного порошка на 100 МПа прочнее. Керамика на основе порошка ДЦИ-3 обладает прочностью в шесть раз ниже эталонной керамики.

Керамика на основе опытного порошка сопоставима по свойствам с керамикой из порошка TZ-3Y-E при любых температурах спекания. Данный порошок может быть использован для производства технической керамики, и при более детальном исследовании возможно подойдет для стоматологических направлений. Протокол и акт испытаний приведены в приложениях E и Ж.

#### Выводы по главе 5

1 Разработана технология синтеза порошков на основе диоксида циркония для изготовления высокоплотной керамики методом холодного одноосного прессования при низкой температуре спекания. Высокая плотность 97,7 % от теоретической, прочность керамики 785 МПа, твердость 1330 (HV<sub>10</sub>) обеспечиваются в первую очередь за счет таких технологических стадий, как: формирование сульфатированной суспензии, КДО циркония с иттрием, промывка и гидротермальная обработка осадков, а также обжиг оксидов при 1100 °C.

2 По разработанной технологии синтезирован опытный образец. Показано, что характеристики опытного образца (D50 – 40 мкм, удельная поверхность – 12,7 м<sup>2</sup>/г, насыпная плотность – 1,3 м<sup>2</sup>/г) близки к свойствам порошков марки TZ-3Y-E (51 мкм, 14,2 м<sup>2</sup>/г, 1,37 м<sup>2</sup>/г соответственно) компании Tosoh.

3 Из порошков, синтезированных по разработанной технологии и из коммерческих порошков марки TZ-3Y-E, методом холодного одноосного прессования при температуре спекания 1350 °C изготовлена керамика. Сравнительные испытания показали, что различия в характеристиках керамики, изготовленной из опытного образца (плотность 97,7 % от теоретической; прочность 785–1080 МПа; твердость 1330 ( $HV_{10}$ ); трещиностойкость 7,1 МПа·м<sup>1/2</sup>) и порошка TZ-3Y-E (97,7 %; 720–1010 МПа; 1360 ( $HV_{10}$ ); 6,6 МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно), являются статистически незначимыми. Таким образом, разработанная технология позволяет получать порошки, отвечающие требованиям мирового уровня.

4 Увеличение температуры спекания керамики до 1400 °С приводит к увеличению плотности керамики из опытного порошка (98 % и 900 МПа соответственно) и из порошка TZ-3Y-E (98,8 % и 780 МПа соответственно).

5 Компанией ООО «Нанокерамика» (г. Томск) проведены независимые сравнительные испытания опытного порошка, порошков TZ-3Y-E (Tosoh) и ДЦИ-3 (АО «Чепецкий механический завод»). Испытания показали, что керамика из опытного порошка (плотность 5,85 г/см<sup>3</sup>, пористость 3 %, твердость 12 ГПа, прочность 1300 МПа) не уступает по механическим характеристикам керамике из порошка TZ-3Y-E (5,87 г/см<sup>3</sup>, 3 %, 12 ГПа, 1200 МПа

соответственно) и существенно превосходит по свойствам керамику из порошка ДЦИ-3 (4,98 г/см<sup>3</sup>, 18 %, 1 ГПа, 220 МПа соответственно).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Синтезированы 4 серии порошков диоксида циркония методом контролируемого двухструйного осаждения при постоянном значении pH в диапазоне от 3 до 8: без дополнительных обработок; с промывкой и гидротермальной обработкой после осаждения; с приготовлением сульфатированной суспензии перед осаждением; с приготовлением сульфатированной суспензии, промывкой и гидротермальной обработкой. В работе установлено, что добавка сульфат-ионов, промывка и гидротермальная обработка гидратированного диоксида циркония, оказывает более существенное влияние на свойства диоксида циркония (вызывают увеличение удельной поверхности порошков диоксида циркония от 2 до 44 м<sup>2</sup>/г, снижение среднего массового диаметра частиц порошков от 135 до 5,6 мкм, снижение значения pH<sub>TH3</sub> от 8,5 до 2,3), чем значение pH осаждения гидратированного оксида циркония(разброс составляет от 2 до 18 м<sup>2</sup>/г, от 14 до 155 мкм и от 7 до 8,5 ед. pH соответственно).

2 Из синтезированных порошков методом холодного прессования с последующим спеканием при 1350 °С изготовлена керамика. Наибольшей плотностью 96,5 % от теоретической, прочностью 585 МПа, твердостью 1225 ( $HV_{10}$ ) обладает керамика, изготовленная из порошка диоксида циркония, синтезированного из сульфатированной суспензии с промывкой и гидротермальной обработкой. Выявлено влияние содержания сульфат-ионов в порошках диоксида циркония на свойства керамики, сформированной из них при добавлении оксида иттрия на стадии помола: увеличение содержания SO<sub>4</sub>-ионов до 2,38 мас. % приводит к снижению значения  $pH_{TH3}$  от 8,5 до 2,3 ед. и вызывает частичное растворение оксида иттрия на стадии помола порошков в водной среде, что в свою очередь обеспечивает увеличение содержания тетрагональной модификации диоксида циркония в керамике от 35 до 91 ат. %, а также повышение плотности керамики от 89,5 до 96,5 % от теоретической и прочности от 85 до 585 МПа.

3 Синтезированы порошки стабилизированного иттрием диоксида циркония методом КДО при pH=8 без и с применением обработок. Обнаружено, что для порошков сульфатированного диоксида циркония, соосажденного с иттрием, с последующей промывкой и гидротермальной обработкой при увеличении температуры обжига от 1000 до 1100 °C происходит снижение размеров частиц порошка с 41 до 1 мкм, что сопровождается резким ростом доли моноклинной модификации от 17 до 48 %, уменьшением содержания сульфат-ионов от 0,78 до 0,18 мас. % и значения удельной поверхности от 18 до 9 м<sup>2</sup>/г. Дезагрегация происходит при разрушении частиц порошков за счет увеличения объема элементарной ячейки, вызванного тетрагонально-моноклинным фазовым переходом.

4 Изготовлена керамика из порошков диоксида циркония, стабилизированного иттрием. Увеличение температуры обжига порошков сульфатированного диоксида циркония, стабилизированного иттрием, от 900 до 1100 °C обусловливает значимое увеличение механической прочности керамики от 400 до 620 МПа. Увеличение прочности керамики было объяснено эффектом Хедвелла: при обжиге керамики, содержащей моноклинную модификацию диоксида циркония, происходит моноклинно-тетрагональное превращение, вызывающее повышение интенсивности процессов массопереноса и повышающее эффективность процессов спекания. Показано, что увеличение длительности помола от 2 до 12 часов порошка сульфатированного диоксида циркония, стабилизированного иттрием, за счет механоактивации приводит к росту размера зерен в спеченной керамике от 20 до 50 нм, что сопровождается повышением плотности от 95,8 до 98,5 % от теоретической.

5 На основании проведенных экспериментальных исследований и полученных теоретических закономерностей разработана технология синтеза порошков на основе диоксида циркония для изготовления высокоплотной и прочной керамики методом холодного одноосного прессования при пониженной температуре спекания. Основными стадиями технологии являются: формирование сульфатированной суспензии, контролируемое двухструйное осаждение при значении pH, промывка водным раствором аммиака, гидротермальная обработка, обжиг порошков. По разработанной технологии синтезирован опытный образец, порошок имеет сферическую форму, размер частиц около 50 мкм, которые легко разрушаются до размеров 0,6 мкм, удельную поверхность 13 м<sup>2</sup>/г, а также содержит 48 % моноклинной фазы диоксида циркония.

6 В УрФУ проведены сравнительные испытания керамики, изготовленной методом холодного прессования при температуре спекания 1350 °C из порошков опытного образца и марки TZ-3Y-E (Tosoh). Показано, что плотность керамики из опытного образца составляет 97,7 % от теоретической, прочность находится на уровне 785–1060 МПа, твердость 1330 (HV<sub>10</sub>), трещиностойкость 7,1 МПа·м<sup>1/2</sup>. По основным механическим свойствам керамика, изготовленная из опытного образца, не уступает керамике, изготовленной из японского порошка марки TZ-3Y-E (плотность 97,7 %, прочность 720–1010 МПа, твердость 1360 (HV<sub>10</sub>), трещиностойкость 6,6 МПа·м<sup>1/2</sup>), что подтверждено при помощи статистических методов.

7 Компанией ООО «Нанокерамика» (г. Томск) проведены независимые сравнительные испытания опытного порошка, импортного порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и промышленно выпускаемого в РФ порошка ДЦИ-3 (АО «Чепецкий механический завод»). Испытания показали, что керамика из опытного порошка (плотность 5,85 г/см<sup>3</sup>, пористость 3 %, твердость 12 ГПа, прочность 1300 МПа) не уступает по механическим характеристикам керамике из импортного

порошка ТZ-3Y-Е (5,87 г/см<sup>3</sup>, 3 %, 12 ГПа, 1200 МПа соответственно) и существенно превосходит по свойствам керамику из порошка ДЦИ-3 (4,98 г/см<sup>3</sup>, 18 %, 1 ГПа, 220 МПа соответственно).

<u>Перспективы дальнейшей разработки темы</u>. Порошки на основе диоксида циркония, полученные по разработанной технологии, можно использовать для изготовления фильер, функциональной керамики, режущего инструмента, дисков для CAD/CAM технологии, а также электролитов твердооксидных топливных элементов. Технология обеспечивает возможность быстрого масштабирования в условиях промышленного производства на территории Российской Федерации с целью замещения импортной продукции.

# СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- БЭТ Брануэра-Эммета-Теллера;
- ГТО гидротермальная обработка;
- ДЭС двойной электрический слой;
- КДО контролируемое двухструйное осаждение;
- ОКР область когерентного рассеяния;
- рН<sub>ТН3</sub> рН точки нулевого заряда;
- РС распылительная сушка;
- РФА рентгенофазовый анализ;
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия;
- ХИП холодное изостатические прессование;
- ХОП холодное одноосное прессование.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Drouet, C. Types of ceramics: Material class / C. Drouet // Materials Science. – 2017. – P. 21-82. DOI 10.1016/B978-0-08-100881-2.00002-6.

2. Kelly, J.R. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview / J.R. Kelly, I. Denry // Dental materials. – 2008. – V. 24. – P. 289–298. DOI 10.1016/j.dental.2007.05.005.

3. Ali, A.A.M. HT-XRD, IR and Raman characterization studies of metastable phases emerging in the thermal genesis course of monoclinic zirconia via amorphous zirconium hydroxide: impacts of sulfate and phosphate additives / A.A.M. Ali, M.I. Zaki // Thermochimica Acta. – 2002. – V. 387. – P. 29-38. DOI 10.1016/S0040-6031(01)00824-3.

4. Asadikiya, M. Phase diagram for a nano-yttria-stabilized zirconia system / M. Asadikiya, H. Sabarou, M. Chenc, Y. Zhong // RSC Advances. – 2016. – V. 21. – P. 1-17. DOI 10.1039/C5RA24330K.

5. Mamivand, M. Phase field modeling of the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia / M. Mamivand, M.A. Zaeem, H.E. Kadiri, L.-Q. Chen // Acta Materialia. – 2013. – V. 61. – P. 5223-5235. DOI 10.1016/j.actamat.2013.05.015.

6. Sarker, S. Impacts of inclusion of additives on physical, microstructural, and mechanical properties of Alumina and Zirconia toughened alumina (ZTA) ceramic composite: A review / S. Sarker [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2022. DOI 10.1016/j.matpr.2022.02.481.

7. Olhero, S.M. Conventional versus additive manufacturing in the structural performance of dense alumina-zirconia ceramics: 20 years of research, challenges and future perspectives / S.M. Olhero [et al.] // Journal of Manufacturing Processes. – 2022. – V. 77. – P. 838-879. DOI 10.1016/j.jmapro.2022.02.041.

 Montanaro, L. A review on aqueous gelcasting: A versatile and low-toxic technique to shape ceramics / L. Montanaro, B. Coppola, P. Palmero, J.-M. Tulliani // Ceramics International. – 2018. – P. 1-84. DOI 10.1016/j.ceramint.2018.12.079.

9. Danlei, Y. Fabrication and characterization of transparent sesquioxide laser ceramics / Y. Danlei // School of Electrical & Electronic Engineering. – 2019. – pp. 1-142. DOI 10.32657/10356/137215.

10. Rahaman, M. Sintering of Ceramics / M. Rahaman // Materials Science. - 2007. DOI 10.1201/b15869.

11. Mouzon, J. Synthesis of ytterbium-doped yttrium oxide nanoparticles and transparent ceramics / J. Mouzon // Doctoral Thesis. 2006. ISSN: 1402-1544.

12. Балкевич, В.Л. Техническая керамика: учеб. пособие для втузов. / В.Л. Балкевич – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Стройиздат, 1984. – 256 с.

13. Mehrotra, P.K. Powder Processing and Green Shaping / P.K. Mehrotra // Comprehensive Hard Materials. – 2014. – P. 213-235. DOI 10.1016/B978-0-08-096527-7.00007-6.

14. Крупа, А.А. Химическая технология керамический материалов / А.А. Крупа, В.С. Городов: учеб. пособие. – Киев : Высшая школа, 1990. – 339 с.

15. Jiang, J. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies / J. Jiang, G. Oberdörster, P. Biswas // Journal of Nanoparticle Research. – 2009. – V. 11. – P. 77-89. DOI 10.1007/s11051-008-9446-4.

16. Boch, P. Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications / P. Boch, J.-C. Nièpce. USA : Wiley-ISTE, 2007. – 592 p.

17. [Электронный pecypc]. – URL: http://www.photocor.ru/theory/zeta-potential (дата обращения: 03.03.2022).

Singh, B.P. Optimisation of performance of dispersants in aqueous plasma dissociated zircon suspension / B.P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra // Ceramics International. – 2002. – V. 28. – P. 413–417.

19. Макарова, Е.Н. Изучение закономерностей физико-химических процессов получения керамики на основе нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, церия и алюминия : дис. ...канд. техн. наук : 05.16.06 / Макарова Екатерина Николаевна. – Пермь, 2016. – 135 с.

20. DeArmitt, C. Dispersants and Coupling Agents / C. DeArmitt, R. Rothon // Applied Plastics Engineering Handbook. – 2017. – P. 501-516. DOI 10.1016/b978-0-323-39040-8.00022-5.

Gonzalo-Juan, I. Influence of the urea content on the YSZ hydrothermal synthesis under dilute conditions and its role as dispersan agent in the post-reaction medium / I. Gonzalo-Juan, B. Ferrari, M.T. Colomer // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – V. 29. – P. 3185–3195. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.041.

Danesh, M. High-concentrated zirconia suspensions stabilized by cellulose nanocrystals
/ M. Danesh, D. Mauran, R. Berry, M. Pawlik, S.G. Hatzikiriakos // Ceramics International. 2022. – V.
48. – P. 19694-19702. DOI 10.1016/j.ceramint.2022.03.170.

23. Salavati-Niasari, M. Synthesis and characterization of pure cubic zirconium oxide nanocrystals by decomposition of bis-aqua, tris-acetylacetonato zirconium(IV) nitrate as new precursor complex / M. Salavati-Niasari, M. Dadkhah, F. Davar // Inorganica Chimica Acta. – 2009. – V. 362. – P. 3969-3974. DOI 10.1016/j.ica.2009.05.036.

24. Suciu, C. Sol–gel production of zirconia nanoparticles with a new organic precursor / C. Suciu, L. Gagea, A.C. Hoffmann, M. Mocean // Chemical Engineering Science. – 2006. – V. 61. – P. 7831-7835. DOI 10.1016/j.ces.2006.09.006.

25. Yavetskiy, R.P. Low-agglomerated yttria nanopowders via decomposition of sulfatedoped precursor with transient morphology / R.P. Yavetskiy, D.Yu. Kosyanov, V.N. Baumer, A.G. Doroshenko [et al.] // Journal of Rare Earths. – 2014. – V. 32. – P. 320-325. DOI 10.1016/S1002-0721(14)60074-0.

26. Ikegami, T. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics by the Low-Temperature Synthesis of Yttrium Hydroxide / T. Ikegami, J.-G. Li, T. Mori, Y. Moriyoshi // Journal of the American Ceramic Society. – 2004. – V. 85. – P. 1725-1729. DOI 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00342.x.

27. Lazar, D.R.R. The influence of sulphur on the processing of zirconia based ceramics /
D.R.R. Lazar, C.A.B. Menezes, V. Ussui, A.H.A. Bressiani, J.O.A. Paschoal // Journal of the European
Ceramic Society. - 2002. - V. 22. - P. 2813–2820.

Новые материалы : сборник / под науч. ред. Ю. С. Карабасова. – Москва : МИСИС.
 - 2002. – 734 с.

29. Sundarama, D. Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications / D. Sundarama, V. Yang, R. A. Yetter // Progress in Energy and Combustion Science. – 2017. – V. 61. – P. 293-365. DOI 10.1016/j.pecs.2017.02.002.

30. Pomeroy, M. Synthesis of Ceramic Powders by Wet Chemical Routes / M. Pomeroy // Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. – 2021. – V. 1. – P. 27-39.

31. Stenina, I.A. Effect of precipitation pH and heat treatment on the properties of hydrous zirconium dioxide / I.A. Stenina, E.Yu. Voropaeva, A.G. Veresov, G.I. Kapustin, A.B. Yaroslavtsev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2008. – V. 53. – P. 350-356. DOI 10.1134/S0036023608030029.

32. Garg, N. Preparation and characterization of tetragonal dominant nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> obtained via direct precipitation / N. Garg [et al.] // Ceramics International. – 2012. – V. 38. – P. 2507-2512. DOI 10.1016/j.ceramint.2011.11.020.

33. Chintaparty, R. Effect of pH on structural, optical and dielectric properties of nano-zirconium oxide prepared by hydrothermal method / R. Chintaparty [et al.] // Materials Letters. – 2015.
– V. 161. – P. 770-773. DOI 10.1016/j.matlet.2015.09.085.

34. Aruna, S.T. Low temperature assisted chemical coprecipitation synthesis of 8YSZ plasma sprayable powder for solid oxide fuel cells / S. T. Aruna, N. Balaji, B. Sh. Prakash // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – P. 4963-4970. DOI 10.1016/j.ijhydene.2011.08.048.

Жигачев, А.О. Керамические материалы на основе диоксида циркония / под общей ред. Ю.И. Головина. – Москва : ТЕХНОСФЕРА. – 2018. – 358 с.

36. Wang, Zh. Hydrothermal synthesis and humidity sensing properties of size-controlled Zirconium Oxide (ZrO<sub>2</sub>) nanorods / Zh. Wang, Y. Lu, Sh. Yuan, L. Shi [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 396. – P. 9-15. DOI 10.1016/j.jcis.2012.12.068.

37. Matos, J.M.E. Reflux synthesis and hydrothermal processing of ZrO<sub>2</sub> nanopowders at low temperature / J.M.E. Matos [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – V. 117. – P. 455-459. DOI 10.1016/j.matchemphys.2009.06.024.

Piticescu, R.R. Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials / R.R. Piticescu, C. Monty, D. Taloi, A. Motoc, S. Axinte // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – V. 21. – P. 2057-2060. DOI 10.1016/S0955-2219(01)00171-6.

39. Rui, X. Preparation of monodisperse  $ZrO_2$  ceramic microspheres (> 200 µm) by coaxial capillary microfluidic device assisted internal gelation process / X. Rui, Ch. Jiansong, Zh. Shijiao, H. Shaochang, Zh. Xingyu [et al.] // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – P. 19627-19634. DOI 10.1016/j.ceramint.2019.06.210.

40. Chen, C.Y. Effect of precursor characteristics on zirconia and ceria particle morphology in spray pyrolysis / C.Y. Chen, T.K. Tseng, S.C. Tsai, C.K. Lin, H.M. Lin // Ceramics International. – 2008. – V. 34. – P. 409-416. DOI 10.1016/j.ceramint.2006.10.013.

41. Uchiyama, H. Solvothermal synthesis of size-controlled ZrO<sub>2</sub> microspheres via hydrolysis of alkoxides modified with acetylacetone / H. Uchiyama, K. Takagi, H. Kozuka // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2012. – V. 403. – P. 121-128. DOI 10.1016/j.colsurfa.2012.03.065.

42. Nyamukamba, P. Synthetic methods for titanium dioxide nanoparticles: a review / P. Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa, S. Zinya // Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment / ed. by D. Yang. – 2018. DOI 10.5772/intechopen.75425.

43. Zirconia fine powder and method for its production : пат. 6,030,914 United States /K. Matsui ; патентообладатель Tosoh Corporation ; опубл. 09.02.2000.

44. Zirconia sintered body, process for production thereof, and application thereof : пат. 6,087,285 United States /N. Oomichi, K. Matsui, A. Kato, M. Oogai ; патентообладатель Tosoh Corporation ; опубл. 11.07.2000.

45. Transparent zirconia sintered : пат. 2007/0197368 United States / K. Tsukuma, I. Yamashita ; патентообладатель Tosoh Corporation ; опубл. 23.04.2007.

46. Transluent zirconia sintered body, process for producing the same, and use of the same : пат. 2014/0370453 United States / H. Fujisaki, K. Kawamura, K. Imai ; патентообладатель Tosoh Corporation ; опубл. 18.12.2014.

47. Transluent zirconia sintered body and zirconia powder, and use therefor : пат. 2016/0310245 United States / H. Fujisaki, K. Kawamura ; патентообладатель Tosoh Corporation ; опубл. 27.10.2016.

48. Transluent zirconia sintered body, process for producing the same, and use of the same : пат. 3 210 953 European patent / H. Fujisaki, K. Kawamura, K. Imai ; патентообладатель Tosoh Corporation ; опубл. 30.08.2017.

49. Zirconia sintered body and method for manufacturing the same : пат. 2020/0223756 United States / K. Kawamura, A. Ito, H. Fujisaki, Sh. Azechi ; патентообладатель Tosoh Corporation ; опубл. 16.07.2020.

50. Zirconia sintered body and production method thereof : пат. 2021/0101838 United States / A. Ito, A. Watanabe, Sh. Azechi, H. Nagayama , H. Fujisaki ; патентообладатель Tosoh Corporation ; опубл. 08.04.2021.

51. Colored translucent zirconia sintered body and its use : пат. 3 838 248 European patent / К. Kawamura, H. Fujisaki ; патентообладатель Tosoh Corporation ; опубл. 23.06.2021.

52. Zirconia sintered body and method for manufacturing the same : пат. 2021/0246075 United States / K. Kawamura, A. Ito, H. Fujisaki, Sh. Azechi ; патентообладатель Tosoh Corporation ; опубл. 12.08.2021.

53. Zirconia fine powder and production method therefor : пат. 10,196,313 United States / M. Takai ; патентообладатель Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo ; опубл. 05.02.2019.

54. Zirconia powder, method for producing zirconia powder, method for producing zirconia sintered body, and zirconia sintered body : пат. 3 878 817 European patent / K. Taichi ; патентообладатель Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo ; опубл. 15.09.2021.

55. Stavek, J. Controlled double–jet precipitation of sparingly soluble salts. A method for the preparation of high added value materials / J. Stavek, M. Sipek, I. Hirasawa, K. Toyokura // Chemistry of Materials. – 1992. – P. 545-555. DOI 10.1021/cm00021a012.

56. Chen, X. Large–scale synthesis of size–controllable Ag nanoparticles by reducing silver halide colloids with different sizes / X. Chen, X. Liu, K. Huang // Chinese Chemical Letters. – 2019. – V. 30. – P. 797-800. DOI 10.1016/j.cclet.2018.11.011.

57. Stavek, J. Influence of hydrodynamic conditions on the controlled double-jet precipitation of silver halides in mechanically agitated systems / J. Stavek, P. Vondrak, I. Fort, J. Nyvlt, M. Sipek // Journal of Crystal Growth. – 1990. – V. 99. – P. 1098-1103. DOI 10.1016/S0022-0248(08)80088-7.

58. Xing, Ch. Preparation of flaky dihydrate zinc oxalate particles by controlled chelating double-jet precipitation / Ch. Xing, H. Kai, W. Chengyan // Advanced Powder Technology. – 2019. – V. 30. – P. 1941-1949. DOI 10.1016/j.apt.2019.06.013.

59. Muhr, H. Crystallization and precipitation engineering—V. Simulation of the precipitation of silver bromide octahedral crystals in a double–jet semi-batch reactor / H. Muhr, R.

David, J. Villermaux, P.H. Jezequel // Chemical Engineering Science. – 1995. – V. 50. – P. 345-355. DOI 10.1016/0009-2509(94)00229-K.

60. Millan, A. New method for the production of silver halide tabular crystals / A. Millan // Journal of Crystal Growth. – 1999. – V. 208. – P. 592-598. DOI 10.1016/S0022-0248(99)00402-9.

61. Sugimoto, T. Monodispersed Particles / T. Sugimoto // Institute for Advanced Materials Processing Tohoku University. – 2001.

62. Williams, G.R. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry / G.R. Williams, D.O' Hare // Journal of Materials Chemistry. – 2006. – V. 16. – P. 3065-3074. DOI 10.1002/chin.200645266.

63. Aleshin D.K. Fabrication of  $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$  phosphors with enhanced properties by coprecipitation of layered rare-earth hydroxide / D.K. Aleshin, M.A. Mashkovtsev, Yu.A. Kuznetsova, V.N. Rychkov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 805. – P. 258-266. DOI 10.1016/j.jallcom.2019.07.046.

64. Aleshin, D.K. Evolution of layered yttrium hydroxide nitrate particles during controlled double-jet precipitation / D.K. Aleshin, M.A. Mashkovtsev, V.N. Rychkov, N.V. Zhirenkina [et al.] // Powder Technology. – 2020. – V. 376. – P. 12-21. DOI 10.1016/j.powtec.2020.08.013.

65. Safronikhin, A. Double-jet precipitation synthesis of CaF<sub>2</sub> nanoparticles: The effect of temperature, solvent, and stabilizer on size and morphology / A. Safronikhin, H. Ehrlich, G. Lisichkin // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 694. – P. 1182-1188. DOI 10.1016/j.jallcom.2016.10.128.

66. Buinachev, S. A new approach for the synthesis of monodisperse zirconia powders with controlled particle size / S. Buinachev, M.A. Mashkovtsev, N. Zhirenkina, D. Aleshin, A. Dankova // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – V. 46. – P. 16878-16887. DOI 10.1016/j.ijhydene.2021.01.134.

67. Способ получения порошков диоксида циркония со сфероидальной формой частиц с содержанием стабилизирующего компонента от 20 до 60 массовых процентов : патент 2 769 683 Российская Федерация : МПК С01G 25/02, B01J 13/02. С.В. Буйначев, М.А. Машковцев, Н.В. Жиренкина, Е.О. Бакшеев ; № 2021105638; заявл. 04.03.2021 ; опубл. 05.04.2022.

Buinachev, S. Synthesis of YSZ powders with controlled properties by the CDJP method
// S. Buinachev, M. Mashkovtsev, A. Dankova, N. Zhirenkina, K. Kharisova // Powder Technology. –
2022. – V. 399. – P. 117201. DOI 10.1016/j.powtec.2022.117201.

69. Zhirenkina, N.V. The effect of the SOL hydrolysis conditions on the properties of ZrO<sub>2</sub>-7%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders // N.V. Zhirenkina, M.A. Mashkovtsev, V.V. Kartashov, E.V. Gordeev [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P. 050040. DOI 10.1063/5.0032261. 70. Zhirenkina, N.V. The effect of preliminary hydrolysis on the properties of ZrO<sub>2</sub>-7% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared by hydroxide precipitation / N.V. Zhirenkina, M.A. Mashkovtsev, P.A. Bereskina, I.F. Zakirov // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1886. – P. 020047. DOI 10.1063/1.5002944.

71. Zhirenkina, N.V. Investigation of the effect of preliminary modification of solutions on the properties of precipitated hydrated zirconium oxides / N.V. Zhirenkina, M.A. Mashkovtsev, N.V. Obabkov, S.V. Buynachev [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1347. – P. 012010. DOI 10.1088/1742-6596/1347/1/012010.

72. Жиренкина, Н.В. Изучение влияния свойств исходных порошков ZrO<sub>2</sub>-(7%)Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
на свойства керамических изделий / Н.В. Жиренкина, М.А. Машковцев, Н.В. Обабков, И.Ф.
Закиров // Вестник Концерна ВКО «Алмаз – Антей». – 2019. – №1. – С. 10-16.

73. Zhirenkina, N.V. The effect of addition of  $SO_4^{2-}$  ions on the properties of  $ZrO_2$ -7%  $Y_2O_3$  powders obtained by hydroxide precipitation / N.V. Zhirenkina, M.A. Mashkovtsev, N.V. Obabkov, E.V. Gordeev [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2018. – V. 2015. – P. 020125. DOI 10.1063/1.5055198.

74. Lindén, M. Controlled synthesis and processing of ceramic oxides — a molecular approach / M. Lindén, J. Rosenholm // Handbook of Surface and Colloid Chemistry ed. K.S. Birdi. – 2002. – 74 p.

75. Wedlock, J. Controlled Particle, Droplet and Bubble Formation. – Oxford : Butterworth-Heinemann Ltd. – 1994. – 388 p.

Kosykh, A.S. Effect of anion nature and precipitation pH value on size and morphology of partially stabilized zirconium dioxide particles / A.S. Kosykh, S.V. Buinachev, M.A. Mashkovtsev, N.V. Zhirenkina // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P. 050043. DOI 10.1063/5.0035378.

Buinachev, S.V. The effect of pH precipitation values on the properties of yttrium stabilized zirconia / S.V. Buinachev, M.A. Mashkovtsev, D.K. Aleshin, N.V. Zhirenkina, E.O. Baksheev
// AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – P. 050006. DOI 10.1063/5.0032264.

Buinachev, S.V. Investigation of yttrium deposition on hydrated zirconium dioxide / S.V.
Buinachev, M.A. Mashkovtsev, D.K. Aleshin, N.V. Zhirenkina [et al.] // AIP Conference Proceedings.
2019. – V. 2174. – P. 020014. DOI 10.1063/1.5134165.

79. Buynachev, S.V. Influence of the pH value on the properties of LYH and products of their thermal decomposition / S.V. Buynachev, M.A. Mashkovtsev, D.K. Aleshin, N.V. Zhirenkina [et. al] // AIP Conference Proceedings. – 2018. – V. 2015. – P. 020015. DOI 10.1063/1.5055088.

80. Zhesteva, A.N. Influence of the initial solution of zirconium oxonitrate on hydrous zirconia properties / A.N. Zhesteva, N.V. Zhirenkina, A.K. Ksenia, D.O. Polivoda, S.V. Buinachev, V.V. Kartashov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2466. – P. 050045. DOI 10.1063/5.0089386.

81. Maletsky, A.V. Structure formation and properties of corundum ceramics based on metastable aluminium oxide doped with stabilized zirconium dioxide / A.V. Maletsky [et al.] // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – P. 19489-19495. DOI 10.1016/j.ceramint.2021.03.286.

82. Mohammadi, M. Robocasting of dense zirconia parts using commercial yttria-stabilized zirconia granules and ultrafine particles. Paste preparation, printing, mechanical properties / M. Mohammadi, G. Becker, S. Diener, J.-M. Tulliani, N. Katsikis, P. Palmero // Ceramics International. – 2021. DOI 10.1016/j.ceramint.2021.09.278.

83. Sonal, S.A. comprehensive review on the synthesis and performance of different zirconiumbased adsorbents for the removal of various water contaminants / S. Sonal, B.K. Mishra // Chemical Engineering Journal. – 2021. – V. 424. – P. 130509. DOI 10.1016/j.cej.2021.130509.

84. Xiuping, Zh. Additive manufacturing of zirconia ceramics: a state-of-the-art review / Zh.
Xiuping, W. Xin, Sh. Jing // Journal of Materials Research and Technology. – 2020. – V. 9. – P. 9029-9048. DOI 10.1016/j.jmrt.2020.05.131.

85. Hao, S-J. Fabrication of nanoscale yttria stabilized zirconia for solid oxide fuel cell / S-J. Hao, C. Wang, T.-L. Liu, Zh.-M. Mao, Z.-Q. Mao, J.-L. Wang // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – P. 29949-29959. DOI 10.1016/j.ijhydene.2017.08.143.

86. Shukla, S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia / S. Shukla, S. Seal // International Materials Reviews. – 2005. – V. 50. – P. 45-64. DOI 10.1179/174328005X14267.

87. Zyuzin, D.A. Local structure of amorphous and highly dispersed zirconium hydroxides and oxides / D.A. Zyuzin, E.M. Moroz, A.S. Ivanova, A.N. Shmakov, G.N. Kustova // Kinetics and Catalysis. – 2004. – V. 45. – P. 739-742.

88. Wang, J.A. Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol-gel methods / J.A. Wang [et al.] // Catalysis Today. – 2001. – V. 68. – P. 21-30.

89. Ivanova, A.S. Highly Dispersed Zirconium-Containing Oxide Systems: Synthesis, Properties, and Applications / A.S. Ivanova // Kinetics and Catalysis. – 2001. – V. 42. – P. 354-365.

90. Volpato, C.Â.M. Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations / C.Â.M. Volpato, L.G.D. Garbelotto, M.C. Fredel, F. Bondioli // Advances in Ceramics – Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment. – 2011. – P. 398-420. DOI 10.5772/21630.

91. Patila, N.A. Biological and mechanical enhancement of zirconium dioxide for medical applications / N.A. Patila, B. Kandasubramanian // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 4041-4057. DOI 10.1016/j.ceramint.2019.10.220.

92. Moura, C.G. Effect of laser surface texturing on primary stability and surface properties of zirconia implants / C.G. Moura [et al.] // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – P. 15227-15236. DOI 10.1016/j.ceramint.2017.08.058.

93. Mourouzis, P. Effects of milling method and artificial ageing on optical properties of high translucent zirconia for chairside restorations / P. Mourouzis, K. Tolidis // Dental Materials. – 2022. –
V. 38. – P. 108-120. DOI 10.1016/j.dental.2021.10.015.

94. Grech, J. Zirconia in dental prosthetics: A literature review / J. Grech, E. Antunes // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – V. 8. – P. 4956-4964. DOI 10.1016/j.jmrt.2019.06.043.

95. Zhang, F. Importance of tetragonal phase in high-translucent partially stabilized zirconia for dental restorations / F. Zhang, B.V. Meerbeek, J. Vleugels // Dental Materials. – 2020. – V. 36(4). – P. 491-500. DOI 10.1016/j.dental.2020.01.017.

96. Обзор рынка технической керамики на основе диоксида циркония в России и мире / ИнфоМайн, Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов, металлургии и химической промышленности. – Изд. 2-е. – Москва, 2010. – 177 с. – Электрон. демонстрац. копия доступна с сайта "Маркетинговое агентство МаркетингСервис". URL: https://www.marketing-services.ru/imgs/goods/1003/rynok\_teh\_keram.pdf (дата обращения: 02.03.2022).

97. Zirconia – Broshure, Tosoh Corporation [Электронный ресурс]. – URL: Tosoh-Zirconia-Brochure.pdf (rbhltd.com) (дата обращения: 01.02.2022).

98. Filser, F. Direct ceramic machining of ceramic dental restorations / F. Filser // Materials Science. – 2001. DOI 10.3929/ETHZ-A-004183626.

99. Filser, F.Th. Direct Ceramic Maching of Ceramic Dental Restorations : Swiss Federal Institute of Technology Zurich, дис ... PhD 14089 – 2001.

100.Wang, Zh. Hydrothermal synthesis and humidity sensing properties of size-controlled Zirconium Oxide (ZrO<sub>2</sub>) nanorods / Zh. Wang [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 396. – P. 9-15. DOI 10.1016/j.jcis.2012.12.068.

101. Bourikas, K. Potentiometric mass titrations: experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides / K. Bourikas, J. Vakros, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis // Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V. 107. – P. 9441-9451. DOI 10.1021/jp035123v.

102. Suzuki, Sh. Tosoh zirconia specification and typical properties grades: TZ-3Y-E, 3YS-E,
3YB-E, 3YSB-C. Tokio : Tosoh Corporation. – 2004. – 2 p.

103. ГОСТ 56805-2015. Композиты полимерные. Методы определения механических характеристик при изгибе : национальный стандарт Российской Федерации : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 ноября 2015 г. № 2062. – Стандартинформ, 2019. – 15 с.

104. ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу : государственный стандарт Союза ССР : утвержден и введен в действие постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 28 июля 1975 г. № 1956. – Изд-во стандартов, 1987. – 30 с.

105. Хасанов, О.Л. Сопротивление материалов. Твердость и трещиностойкость наноструктурных керамик: учеб. пособие для вузов / О.Л. Хасанов, В.К. Струц, Э.С. Двилис, З.Г. Бикваева, В.В. Полисадова. – Москва : Издательство Юрайт, – 2016. – 150 с.

106. Гаврилова, Н.Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров. – Москва : РХТУ им. Д.И. Менделеева, – 2015. – 132 с.

107. Chuah, G.K. The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia / G.K. Chuah, S. Jaenicke, S.A. Cheong, K.S. Chan // Applied Catalysis A: General. – 1996. – V. 145. – P. 267-284.

108. Большаков, К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть II: учеб. пособие для вузов / под. ред. К. А. Большакова. – Москва : Высш. школа, – 1976. – 360 с.

109. Zirconia powder, method for producing zirconia powder, method for producing zirconia sintered body, and zirconia sintered body : пат. 3 878 817 European patent / K. Taichi ; патентообладатель Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo ; опубл. 15.09.2021.

110. Kang, S.-J.L. Sintering densification, grain growth & microstructure / S.-J.L. Kang. – Oxford : Butterworth-Heinemann, – 2005. – 266 p.

111. Бобкова, Н.М. Общая технология силикатов / Н.М. Бобкова, Е.М. Дятлова, Т.С. Куницкая. – Минск : Выш. Шк., 1987. – 288 с.

112. Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений /
 В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – Москва : Высш. шк., – 1988. – 400 с.

113. Гаршин, А.П. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.П. Гропянов, Г.П.
 Зайцев, С.С. Семенов. – Москва : Научтехлитиздат, – 2003. – 384 с.

114. Поляков, А. А. Технология керамических радиоэлектронных материалов. – Москва : Радио и связь, 1989. – 200 с.

115. Мельников, В.Н. Нанотехнологии в атомной энергетике : учеб. пособие / В.Н. Мельников, Н.В. Обабков. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. – 248 с.

116. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.

117. Sing, K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems / K.S.W. Sing // Pure and Applied Chemistry. – 1982. – V. 54. – P. 2201-2218.

118. Thommes, M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution / M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier // Pure and Applied Chemistry. – 2015. DOI 10.1515/pac-2014-1117.

119. Srinivasan R. Zirconia: a review of a super ceramic / R. Srinivasan, B.H. Davis // Materials Synthesis and Characterization. – 1997.

120. Kosmulski, M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge / M.
Kosmulski // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – V. 253. – P. 77-87. DOI 10.1006/jcis.2002.8490.

121. Kosmulski, M. The pH-dependent surface charging and points of zero charge. II. Update
/ M. Kosmulski // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 275. – P. 214-224. DOI
10.1016/j.jcis.2004.02.029.

122. Kosmulski, M. The pH-dependent surface charging and points of zero charge. III. Update
/ M. Kosmulski // Journal of Colloid and Interface Science. – 2006. – V. 298. – P. 730-741. DOI
10.1016/j.jcis.2006.01.003.

123. Kosmulski, M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. IX. Update
/ M. Kosmulski // Advances in Colloid and Interface Science. – 2021. – V. 296. – P. 102519. DOI 10.1016/j.cis.2021.102519.

Matsui K. Initial sintering mechanism of fine zirconia particles including a small amount of alumina / K. Matsui, N. Ohmichi, M. Ohgai, T. Yamakawa, M. Uehara, N. Enomoto, J. Hojo. – 2004.
V. 112. – P. 343-349. DOI 10.14852/JCERSJSUPPL.112.0.S343.0.

Matsui K. Sintering Kinetics at Constant Rates of Heating: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the initial sintering stage of fine zirconia powder / K. Matsui, N. Ohmichi, M. Ohgai, N. Enomoto, J. Hojo. – 2005.
V. 88. – P. 3346-3352. DOI 10.1111/j.1551-2916.2005.00620.x.

126. Danilenko, I. Effect of alumina added by mechanical mixing and co-doping on the densification mechanisms of zirconia nanoparticles at the initial stage of sintering / I. Danilenko, M. Lakusta, L. Loladze, G. Volkova [et al.] // Results in Physics. – 2020. – V. 19. – P. 103495. DOI 10.1016/j.rinp.2020.103495.

127. Lintingre, E. Control of particle morphology in the spray drying of colloidal suspensions
/ E. Lintingre, F. Lequeux, L. Talinia, N. Tsapis // Soft matter. - 2016. - P. 1-10. DOI 10.1039/c6sm01314g.

128. Deshmane, V.G. Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>): Effects of different process parameters / V.G. Deshmane, Y.G. Adewuyi // Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – V. 148. – P. 88-100. DOI 10.1016/j.micromeso.2011.07.012.

 Glushkova, V.B. Specific Features in the Behavior of Amorphous Zirconium Hydroxide:
 I. Sol–Gel Processes in the Synthesis of Zirconia / V.B. Glushkova, A.N. Lapshin // Glass Physics and Chemistry. – 2003. – V. 29. – P. 415-421.

130. Машковцев, М.А. Синтез, физико-химические свойства и применение твёрдых растворов Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,4</sub>Ln<sub>0,1</sub>O<sub>x</sub> : дис. ... канд. хим. наук : 05.17.02 / Машковцев Максим Алексеевич. – Екатеринбург, 2013. – 105 с.

131. Способ получения порошков гидратированного циркония, обладающих высокой удельной поверхностью : патент 2765924 Российская Федерация : МПК С01G 25/02, B01J 20/06, B01J 37/03. Н.В. Жиренкина, М.А. Машковцев, С.В. Буйначев, К.А. Харисова, Д.О. Поливода ; № 2021109100; заявл. 02.04.2021 ; опубл. 04.02.2022.

132. Yadav, G.D. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes / G.D. Yadav, J.J. Nair // Microporous and Mesoporous Materials. – 1999. V. 33. – P. 1-48.

133. Блюменталь, У.Б. Химия циркония / под Л.Н. Комиссаровой и В.И. Спицына. – Москва : Изд-во иностр. лит., 1963. – 345 с.

134. Noda, L.K. Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO<sub>2</sub> prepared by two synthesis routes / L.K. Noda, N.S. Gonc alves, S.M. de Borba, J.A. Silveira // Vibrational Spectroscopy. – 2007. – V. 44. – P. 101-107. DOI 10.1016/j.vibspec.2006.09.009.

135. Polivoda, D.O. A study of the effect of specific surface area of zirconium dioxide powder on density of sintered material / D.O. Polivoda, K.A. Kharisova, N.V. Zhirenkina, S.V. Buinachev [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2466. – P. 060010. DOI 10.1063/5.0088792.

136. Zakirov, I.F. Production of thick-layered heat-resistant ZrO2-Y2O3 coatings for the protection of structural alloys / I.F. Zakirov, N.V. Zhirenkina, I.A. Mustaeva, N.V. Obabkov [et al.] // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1886. – P. 020046. DOI 10.1063/1.5002943.

137. ГОСТ Р 50779.21-2004. Статистические методы. Правила определения и методы расчета статистических характеристик по выборочным данным : национальный стандарт Российской Федерации : утвержден и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 12 января 2004 г. № 3. – Изд-во стандартов, 2004. – 43 с.

138. Kuo, Ch.W. Phase transformation behavior of 3 mol% yttria partially-stabilized ZrO<sub>2</sub>
(3Y–PSZ) precursor powder by an isothermal method Ch.W. Kuo, Y.-H. Shen, F.-L. Yen, H.-Z. Cheng
// Ceramics International. – 2014. – V. 40. – P. 3243-3251.

139. Gupta, T.K. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase / T.K. Gupta, F.F. Lange, J.H. Bechtold // Journal of materials science. – 1978. – V. 13. – P. 1464-1470.

140. Chevalier, J. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years / J.
Chevalier, L. Gremillard // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – V. 29. – P. 1245-1255.
DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.025.

141. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? / J. Chevalier // Biomaterials. – 2006. – V. 27. – P. 535-543. DOI 10.1016/j.biomaterials.2005.07.034.

### ПРИЛОЖЕНИЕ А

органича Акционер «Чепецкий мех (АС	чиз росатом ция ао «твэл» ное общество (анический завод» о ЧМЗ)
ул. Белова, Удмуртская Ре Телефон (: E-mail: chn ОКПО 07622265, ИНН 18290080:	д. 7, г. Глазов, сспублика, 427622 34141) 3-60-70 nz@rosatom.ru ОГРН 1021801092158 35, КПП 183701001
05.03.2022	№19-116/3674-ИС
Ha №	от
О заинтересованн	ости в работах по

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» Проректору по науке Германенко А.В. rector@urfu.ru

О заинтересованности в работах по синтезу порошков на основе диоксида циркония

#### Уважаемый Александр Викторович!

Одним из приоритетных направлений в АО ЧМЗ является развитие и модернизация собственного производства порошков на основе диоксида циркония с целью доведения их качества до уровня лучших мировых аналогов.

Общепризнанным стандартом качества среди порошков на основе диоксида циркония являются порошки производства Tosoh Corporation. Порошки серии «The TZ-Series» считаются непревзойденными по своим потребительским свойствам. Марки «TZ-3Y-E, TZ-3YB-E» частично стабилизированного диоксида циркония от Tosoh Corporation имеют улучшенные показатели при спекании. Изделия из данного материала характеризуются непревзойденной прочностью, стойкостью к разрушению, устойчивостью к износу и старению. Порошки «TZ-3Y-E, TZ-3YB-E» имеют наиболее широкое применение при производстве особопрочной керамики триботехнического и медицинского назначения.

Настоящим письмом АО ЧМЗ подтверждает, что в России сегодня отсутствуют технологии изготовления порошков стабилизированного диоксида циркония уровня лучших мировых аналогов и выражает свою заинтересованность в проведении научных исследований в области разработки технологии синтеза порошков частично стабилизированного диоксида циркония повышенного изготовления особопрочной качества, пригодных для керамики триботехнического и медицинского назначения с целью дальнейшего использования их результатов для разработки или совершенствования промышленной технологии в условиях производственной площадки АО ЧМЗ.

И.о. заместителя генерального директора по развитию неядерных бизнесов – директора коммерческого

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ СВЕДЕНИЯ О СЕРТИФИКАТЕ ЭП Сертификат: 025110ce0 050adbbb b465c88e ee37d4152

Владелец: Абашев Рустам Раисович Действителен с 23.06.2021 по 23.09.2022 Р.Р. Абашев

### ПРИЛОЖЕНИЕ Б

организация ао «вниинм» Общество с ограниченной
организация ло «вниинм» Общество с ограниченной
Общество с ограниченной
Dugarow
ответственностью «гусатом
Металлургические технологии»
(ООО «Русатом МеталлТех»)
vп Рогова, л. 5a, Москва, 123098
Телефон: (499) 949-41-10
E-mail: metaltech@rosatom.ru
ОКПО 90657761, ОГРН 1117746228258
ИНН 7734653790, КПП 773401001
21.02.2022 № <u>465/01/156</u>
Ma OT

в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

О заинтересованности в разработке

Одним из перспективных продуктовых направлений общепромышленного назначения в АО ЧМЗ признано модернизация собственного производства порошков на основе диоксида циркония с целью доведения их качества до уровня лучших мировых аналогов.

Общепризнанным стандартом качества среди порошков на основе диоксида циркония являются порошки производства Tosoh Corporation. Порошки серии

«The TZ-Series» считаются непревзойденными по своим потребительским свойствам.

Марки «TZ-3Y-E, TZ-3YB-E» частично стабилизированного диоксида циркония от Tosoh Corporation имеют улучшенные показатели при спекании. Изделия из порошков «TZ-3Y-E, TZ-3YB-E» характеризуются непревзойденной прочностью, стойкостью к разрушению, устойчивостью к износу и старению. Порошки «TZ-3Y-E, TZ-3YB-E» имеют наиболее широкое применение при производстве особопрочной керамики триботехнического и медицинского назначения.

Настоящим письмом АО ЧМЗ подтверждает, что в России сегодня отсутствуют технологии изготовления порошков стабилизированного диоксида циркония уровня лучших мировых аналогов и выражает свою заинтересованность в проведении научных исследований в области разработки технологии синтеза порошков частично стабилизированного диоксида циркония повышенного качества, пригодных для изготовления особопрочной керамики триботехнического и медицинского назначения.

Руководитель проекта по перспективной продукции

П.А. Бузанаков 1/ 21.02.2022

Бузанаков Павел Андреевич (912) 019-03-28



Рисунок 1 – Изотермы (а, б) распределение пор по размерам (в, г) образцов серии Zr-pH



Рисунок 2 – Изотермы (а, б) и распределение пор по размерам (в, г) оксидов серии Zr-pH-Pg



Рисунок 3 – Изотермы (а, б) и распределение пор по размерам (в, г) оксидов серии Zr-pH-S



Рисунок 4 – Изотермы (а, б) и распределение пор по размерам (в, г) оксидов серии Zr-pH-S-Pg



Рисунок 5 – Изотермы адсорбции/десорбции (а) и распределения пор по размерам (б) соосажденных с иттрием оксидов

### ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### протокол

#### сравнительных испытаний

порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и порошка 5YZr, синтезированного в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны

№ 33 05-05/13/11

04 04. LOIL

1 Объект испытания:

Объектом испытания являются:

- порошок компании Tosoh марки TZ-3Y-E на основе оксида циркония, стабилизированного 5,15 мас. % оксида иттрия с добавкой 0,25 мас. % оксида алюминия;

 порошок на основе оксида циркония, стабилизированный 5 мас. % оксида иттрия с добавкой 0,25 мас. % оксида алюминия, синтезированный в УрФУ по разработанной в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны технологии;

- образцы керамики, полученные методом холодного одноосного прессования из порошка компании Tosoh марки TZ-3Y-E с последующим спеканием при температуре 1350 °C;

 образцы керамики, полученные методом холодного одноосного прессования из порошка 5YZr на основе оксида циркония, синтезированного по разработанной технологии с последующим спеканием при температуре 1350 °C.

2 Цель испытания:

Сравнение свойств порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и порошка 5YZr, синтезированного в УрФУ по разработанной в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны технологии. Сравнение свойств керамики, изготовленной из порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh), и порошка, синтезированного в УрФУ по разработанной в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны технологии.

Задачи испытаний:

 определение формы частиц порошков методом сканирующей электронной микроскопии;

измерение гранулометрического состава методом лазерной дифракции в водной среде;
измерение удельной поверхности порошков методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота;

определение насыпной плотности порошков;

- изготовление керамики из порошков;

- измерение плотности керамики методом гидростатического взвешивания;

измерение механической прочности керамики на трехточечный изгиб;

- измерение микротвердости по Виккерсу;

определение критического коэффициента интенсивности напряжений К<sub>IC</sub>.

3 Дата начала испытания: 9 марта 2022 г.

4 Дата окончания испытания: 16 марта 2022 г.

5 Место проведения испытания: ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (г. Екатеринбург).

6 Результаты испытания

Результаты определения формы частиц методом сканирующей электронной микроскопии представлены в приложении А. Показано, что порошки TZ-3Y-E и 5YZr состоят из сферических гранул с диаметром от 5 до 100 мкм. Сферические гранулы в обоих случаях состоят из первичных частиц размером менее 100 нм.

Результаты измерения гранулометрического состава порошков методом лазерной дифракции приведены в таблице 1. Размер частиц D50 для порошка TZ-3Y-E составляет 51 мкм, размер частиц порошка 5YZr составляет 40 мкм. Различие гранулометрического состава порошков не должно оказывать существенного влияния на свойства керамики.

Таблица 1 – Результаты измерения гранулометрического состава порошков

Official	Ел измерения	Ед измерения Требуемое значение		
Образец	ъд. измерения	Размер частиц, D50		
T7 2V E		60	51	
12-31-E	MKM		40	
5YZr	10.000		-10	

Результаты определения удельной поверхности порошков методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота приведены в таблице 2. Удельная поверхность порошка TZ-3Y-E составляет 14,2 м<sup>2</sup>/г, что согласуется со спецификацией, для порошка 5YZr удельная поверхность составляет 12,7 м<sup>2</sup>/г. Разница в значениях удельной поверхности является незначимой.

Таблица 2 - Результаты определения у	дельной	поверхности порошков
--------------------------------------	---------	----------------------

		Требуемое значение	Измеренное значение
	Ед. измерения	Удельная поверхность	
T7-3Y-E		$16 \pm 3$	14,2
5YZr	M <sup>2</sup> /Γ	the second s	12,7

Результаты измерения насыпной плотности порошков приведены в таблице 3. Насыпная плотность порошка ТZ-3Y-Е составляет 1,37 г/см<sup>3</sup>, насыпная плотность порошка 5YZr составляет 1,3 г/см<sup>3</sup>.

Таблица 3 – Результаты измерения насыпной плотности порошков

Ед. измерения		Требуемое значение	Измеренное значение
		Насыпная плотность	
TZ-3Y-E		1,3	1,37
5YZr	г/см <sup>3</sup>		1,30

Порошки ТZ-3Y-Е и 5YZr были использованы для формования керамики методом холодного одноосного прессования при использовании прямоугольной пресс-формы с геометрическими параметрами 57 х 34 мм. Давление прессования составляло 5,5 т, после прессования проводили спекание заготовок при температуре 1350 °C со скоростью нагрева 100 °C/час. Результаты измерения плотности заготовок до и после спекания, определенные методом гидростатического взвешивания, представлены в таблице 4. Плотность заготовки из порошка TZ-3Y-E до спекания составляет 2,26 г/см<sup>3</sup>, плотность заготовки из порошка 5YZr – 2,50 г/см<sup>3</sup>. Плотность керамических заготовок после спекания образцов TZ-3Y-E и 5YZr находится на одном уровне и составляет 5,94 г/см<sup>3</sup> и 5,95 г/см<sup>3</sup> соответственно. Результаты определения относительной плотности керамических заготовок приведены в таблице 5. При расчете относительной плотности теоретическую плотность принимали равной 6,088 г/см<sup>3</sup>. Относительная плотность керамических заготовок TZ-3Y-E и 5YZr находится на одном уровне и составляет 97,6 %.

Образец		Измеренное значение			
	Ед.	Плотность до спекания		Плотность после спекания	
- <b>1</b> /// 3	измерения	TZ-3Y-E	5YZr	TZ-3Y-E	5YZr
1		2,22	2,54	5,97	5,94
2	1 1	2,26	2,54	5,93	5,95
3		2,32	2,53	5,96	5,93 *
4	1 1	2,34	2,51	5,97	5,94
5	1 1	2,20	2,55	5,94	5,93
6	г/см3	2,19	2,53	5,89	5,96
7			2,54		5,96
8	1 1		2,22		5,96
9	1 1		2,55		5,95
Среднее значение		2,26	2,50	5,94	5,95

Таблица 4 – Результаты измерения плотности керамических заготовок до и после спекания

Таблица 5 - Результаты расчета относительной плотности керамических заготовок

Oppageu	Ед.	Измеренное значение относительной плотности	
Образец	измерения	TZ-3Y-E	5YZr
1		98,1	97,6
2		97,4	97,7
3		97,9	97,4
4		98,1	97,6
5	1 [	97,6	97,4
6	%	96,8	97,9
7	-		97,9
8	-		97,9
9			97,7
Среднее значение		97,6	97,6

Результаты испытания предела прочности при трехточечном изгибе керамических заготовок TZ-3Y-E и 5YZr представлены в таблице 6. Предел прочности при трехточечном изгибе керамических заготовок TZ-3Y-E составляет 720 МПа, а для керамических заготовок 5YZr составляет 785 МПа. Прочность керамики из порошка 5YZr несколько выше прочности керамики из порошка TZ-3Y-E.

Ел.	Измеренное значение предела прочности при трехточечном изгибе		
Образец	измерения	TZ-3Y-E	5YZr
1		708	726
2		665	810
3		731	804
4	1	765	827
5	MIIa	663	707
6		798	840
Среднее значение		720	785

Таблица 6 – Результаты испытания предела прочности при трехточечном изгибе керамических заготовок TZ-3Y-E и 5YZr

Результаты измерения микротвердости по Виккерсу керамических заготовок TZ-3Y-E и 5YZr приведены в таблице 7. Микротвердость по Виккерсу керамических заготовок TZ-3Y-E и 5YZr при нагрузке HV<sub>10</sub> составляет 1364 и 1328 соответственно, различия являются несущественными.

Таблица 7 – Результаты измерения микротвердости по Виккерсу керамических заготовок TZ-3Y-E и 5YZr

		Требуемое значение микротвердости	Измеренное значение микротвердости		
Образец Нагрузка	TZ-3Y-E		5YZr		
1			1353	1328	
2	-		1333	1317	
3	-		1369	1378	
4	HV10	1250	1382	1316	
5			1383	1302	
Среднее значение			1364	1328	

Критический коэффициент интенсивности напряжений К<sub>IC</sub> рассчитывали по результатам измерения трещиностойкости керамики методом внедрения в образец индентора Виккерса с последующим измерением длины радиальных трещин у отпечатков. Результаты расчета критического коэффициента интенсивности напряжений К<sub>IC</sub> керамических заготовок TZ-3Y-E и 5YZr приведены в таблице 8. Критический коэффициент интенсивности напряжений К<sub>IC</sub> керамических заготовок TZ-3Y-E и 5YZr составляет 6,6 и 7,1 МПа\*м<sup>1/2</sup> соответственно, различия являются несущественными.

	En	Требуемое	Измеренное значение K <sub>IC</sub>	
Образец с.д. измерения	значение К <sub>IC</sub>	TZ-3Y-E	5YZr	
1		5	6,8	6,5
2			6,2	8,5
3			6,4	7,2
4	МПа*м <sup>1/2</sup>		6,3	6,6
5			7,4	6,8
Среднее значение			6,6	7,1

Таблица 7 – Результаты расчета критического	коэффициента интенсивности напря	жений
К <sub>ІС</sub> керамических заготовок TZ-3Y-Е и 5YZr		

#### 7 Выводы

7.1 Керамика, изготовленная из порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и керамика, изготовленная из порошка 5YZr, синтезированного в УрФУ по разработанной в рамках диссертационной работы Жиренкиной Н.В. технологии, полученные в одинаковых условиях, имеют близкую плотность, микротвердость и трещиностойкость. Прочность на трехточечный изгиб у керамики, полученной из порошка 5YZr незначительно выше прочности керамики, изготовленной из порошка TZ-3Y-E.

7.2 Порошок марки TZ-3Y-E (Tosoh) и порошок 5YZr, разработанный в УрФУ, обладают близкими размерами и формой частиц, а также значениями удельной поверхности и насыпной плотности. Синтезированный в УрФУ порошок 5YZr, может быть использован в современных промышленных технологических процессах получения высокоплотной керамики наравне с порошком TZ-3Y-E (Tosoh).

Директор ФТИ

Зам. директора по образованию ФТИ

Доцент, канд. хим. наук

Доцент, канд. хим. наук, PhD

Старший научный сотрудник

Иванов В.Ю. Щетинский А.В. М.А. Машковцев В.А. Волкович

Д.К. Алешин



Рисунок 1 – Фотографии частиц порошка TZ-3Y-E, полученные со сканирующего электронного микроскопа



Рисунок 2 – Фотографии частиц порошка 5YZr, полученные со сканирующего

электронного микроскопа

# приложение д

# **УТВЕРЖДАЮ**

Первый заместитель проректора УрФУ по науке

В.В. Кружаев 2022 г. «Д мп "» anpend

04. 94 LOLL 2022 r.

# АКТ

сравнительных испытаний порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и порошка 5YZr, синтезированного в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны

Инв. № 33.05-05/13/А1

#### Комиссия в составе:

Председатель	Директор ФТИ	Иванов В.Ю.
члены комиссии	Зам. директора по образованию ФТИ	Щетинский А.В.
	Доцент кафедры РМиН	Волкович В.А.
	Доцент кафедры РМиН	Машковцев М.А.
	Старший научный сотрудник	Алешин Д.К.

# 1 Комиссии предъявлены:

1.1 Протокол сравнительных испытаний порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и порошка 5YZr, синтезированного в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны

1.2 Спецификация порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh Corporation)

#### 2 Комиссией установлено:

2.1 Объекты испытаний по Протоколу:

2.2.1 Объектами испытаний являются порошки на основе оксида циркония марки

1

# 151

TZ-3Y-E (Tosoh) и разработанные в УрФУ, образцы керамики на их основе.

#### 2.2 Цель испытаний:

2.2.1 Сравнение свойств порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и порошка 5YZr, синтезированного в УрФУ по разработанной в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны технологии. Сравнение свойств керамики, изготовленной из порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и порошка, синтезированного в УрФУ по разработанной в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны технологии.

2.3 В результате испытаний установлено:

2.3.1 Порошок марки TZ-3Y-E (Tosoh) представлен сферическими гранулами с размером частиц D50 51 мкм, удельной поверхностью 14,2 м<sup>2</sup>/г, насыпной плотностью 1,37 г/см<sup>3</sup>. Порошок 5YZr, синтезированный в УрФУ, представлен сферическими гранулами с размером частиц D50 40 мкм, удельной поверхностью 12,7 м<sup>2</sup>/г, насыпной плотностью 1,30 г/см<sup>3</sup>.

2.3.2 Керамические заготовки, изготовленные из порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh), обладают плотностью 5,94 г/см<sup>3</sup>, пределом прочности при трехточечном изгибе 720 МПа, микротвердостью при нагрузке  $HV_{10}$  1364, критическим коэффициентом интенсивности напряжений  $K_{IC}$  6,6 МПа\*м<sup>1/2</sup>. Керамические заготовки, изготовленные из порошка 5YZr, синтезированного в УрФУ, обладают плотностью 5,95 г/см<sup>3</sup>, пределом прочности при трехточечном изгибе 785 МПа, микротвердостью при нагрузке  $HV_{10}$  1328, критическим коэффициентом интенсивности при трехточечном изгибе 785 МПа, микротвердостью при нагрузке  $HV_{10}$  1328, критическим коэффициентом интенсивности напряжений  $K_{IC}$  7,1 МПа\*м<sup>1/2</sup>.

#### 3 Выводы

3.1 Керамика, изготовленная из порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh) и керамика, изготовленная из порошка 5YZr, синтезированного в УрФУ по разработанной в рамках диссертационной работы Жиренкиной Н.В. технологии, полученные в одинаковых условиях, имеют близкую плотность, микротвердость и трещиностойкость. Прочность на трехточечный изгиб у керамики, полученной из порошка 5YZr незначительно выше прочности керамики, изготовленной из порошка TZ-3Y-E.

3.2 Порошок марки TZ-3Y-E (Tosoh) и порошок 5YZr, разработанный в УрФУ, обладают близкими размерами и формой частиц, а также значениями удельной поверхности

и насыпной плотности. Синтезированный в УрФУ порошок 5YZr, может быть использован в современных промышленных технологических процессах получения высокоплотной керамики наравне с порошком TZ-3Y-E (Tosoh).

Председатель комиссии

Члены комиссии:

подпись 6 A подпись 4 подпись Ball подпись подпись

В.Ю. Иванов А.В. Щетинский М.А. Машковцев В.А. Волкович Д.А. Алешин

# ПРИЛОЖЕНИЕ Е

# протокол

#### сравнительных испытаний

порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh), порошка ДЦИ-3 (AO «ЧМЗ») и порошка 5YZr, синтезированного в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны

№ 05/20-1035

19.07.2022

1 Объект испытания:

Объектом испытания являются:

 порошок компании Tosoh марки TZ-3Y-Е на основе оксида циркония, стабилизированного 5,15 мас. % оксида иттрия с добавкой 0,25 мас. % оксида алюминия (далее шифр 1T);

 порошок на основе оксида циркония, стабилизированный 5 мас. % оксида иттрия марки ДЦИ-3, производства АО «ЧМЗ» (далее шифр 2Д);

сфероидизированный порошок, синтезированный в УрФУ (далее шифр 5Ус);

 образцы керамики, полученные методом холодного одноосного прессования из порошков с последующим спеканием при температурах 1350 °C, 1400 и 1500°C;

2 Цель испытания:

Сравнение свойств порошков 1Т, 2Д, 5Ус. Сравнение свойств керамики, изготовленной из порошков.

Задачи испытаний:

изготовление керамики из порошков;

определение прессуемости порошов;

- измерение плотности керамики методом гидростатического взвешивания;

- измерение предела прочности керамики на сжатие;

- измерение твердости по Виккерсу;

3 Дата начала испытания: 1 апреля 2022 г.

4 Дата окончания испытания: 20 мая 2022 г.

5 Место проведения испытания: ООО «Нанокерамика», при поддержке НИ ТГУ, г. Томск.

. . .

6 Результаты испытания

Оценка прессуемости порошков была проведена при давлениях прессования 200 и 400 МПа, результаты представлены в таблице 1. Видно, что прессуемость не сфероидизированных порошков заметно хуже, в остальном явных отличий между прессуемостью сфероидизированных порошков из Японии и из России не обнаружено. В целом можно заключить, что сфероидизация однозначно даёт положительный эффект при прессовании.

Таблица 1 - Прессуемость исследуемых порошков

Порошок	1T	2Д	5Ус
Прессуемость при 200МПа	2.87	2.66	2.76
Прессуемость при 400МПа	3.1	2.92	3.07

На основе полученных порошков были получены прессовки в форме цилиндров путем осевого сжатия на гидравлическом прессе. В качестве основного давления было выбрано 200 МПа и из каждого порошка было спрессовано по одному цилиндру с давлением прессования 400 МПа для оценки влияния повышенного давления на плотность керамики после спекания.

В результате после спекания при разных температурах были получены данные по плотности, пористости, твердости и прочности на сжатие керамик из диоксида циркония частично стабилизированного оксидом иттрия, все механические характеристики обобщены в Таблице 2.

Установлено, что японский порошок хорошо спекается уже при температуре 1350°С, пористость составляет порядка 3%, а при повышенном давлении прессования снижается до 2%. Керамика на основе сфероидизированного порошка 5Ус демонстрирует схожие показатели с эталонной керамикой из японского порошка. Керамика на основе порошка ДЦИ-3 при температуре спекания 1350°С остаётся достаточно пористой 18–15% при этом повышение давления прессования на керамику из ДЦИ-3 не оказывает никакого влияния.

Испытания на твердость показали, что керамика на основе порошков TOSOH и УрФУ сфероидизированный после спекания при 1350 и 1400°С демонстрирует пиковую твердость в 12 ГПа, а при температуре 1500°С в керамике на основе порошка 5Ус твердость достигает 13 ГПа.

Таблица 2 – Механические характеристики циркониевой керамики из порошков различных производителей при различных температурах спекания и давлении прессования

Исследуемый параметр	Давление прессования, МПа	1T	2Д	5Ус
	Температура спекания	1350°C		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	200	5.87	4.98	5.85
	400	5.94	4.96	5.96
Пористость, %	200	3	18	3
	400	2	18	2
Твердость, ГПа	200	12	1	12
Прочность на сжатие, МПа	200	1200	220	1300
	Температура спекания	1400°C		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	200	6.00	5.26	5.96
Пористость, %	200	1	13	2
Твердость, ГПа	200	12	2	12
	Температура спекания	1500°C		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	200	6.05	5.60	6.01
Пористость, %	200	0	7	1
Твердость, ГПа	200	12	. 5	13

Керамика на основе порошка ДЦИ-3 демонстрирует низкую твердость, которая далека от интересующих значений в 12ГПа.

В результате исследование предела прочности на сжатие показало, что эталонная керамика на основе порошка TOSOH обладает прочностью 1200 МПа, керамика на основе сфероидизированного порошка УрФУ на 100МПа прочнее. Керамика на основе порошка ДЦИ-3 обладает прочностью в шесть раз ниже эталонной керамики.

7 Выводы

7.1 Керамика на основе порошка TOSOH обладает высокой плотностью, твердостью и прочностью при относительно низкой температуре спекания 1350 °C. 7.2 Керамика на основе исходного порошка ДЦИ-3 обладает высокой пористостью и как следствие низкими механическими свойствами во всём диапазоне исследуемых температур.

7.3 Керамика на основе сфероидизированного порошка УрФУ сопоставима по свойствам с эталонной керамикой из порошка TOSOH, во всём диапазоне исследуемых температур. Данный порошок может быть использован для производства технической керамики, и при более детальном исследовании возможно подойдет для стоматологических направлений.

Директор ООО «Нанокерамика» Жилина Л.А. HOH OTE Ведущий инженер, к.т.н. Нанокерамия ООО «Нанокерамика» Григорьев М.В. Poccy

# ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

ЖРЖДАЮ ООО «Нанокерамика» Директер Л.А. Жилина «19» июля 2022 г. POCCH

АКТ

# Испытаний порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh), порошка ДЦИ-3 (AO «ЧМЗ») и порошка 5YZr, синтезированного в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны

Инв. № 05/21-1430

19 июля 2022 г.

1

Комиссия в составе:

Председатель	Ведущий инженер, к.т.н. ООО «Нанокерамика»	Григорьев М.В.
Член комиссии	Начальник производства ООО «Нанокерамика»	Платов А.В.

рассмотрела результаты испытаний порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония, а также керамики полученной из них методом холодного одноосного прессования с последующим спеканием в муфельной печи в атмосфере воздуха.

## Комиссии предъявлены:

1.1 Протокол сравнительных испытаний порошков марки TZ-3Y-E (Tosoh), порошка ДЦИ-3 (AO «ЧМЗ») и порошка 5YZr, синтезированного в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны

1.2 Спецификация порошка марки TZ-3Y-E (Tosoh Corporation)

### 2 Комиссией установлено:

2.1 Объекты испытаний по Протоколу:

2.2.1 Объектами испытаний являются порошки на основе диоксида циркония марок TZ-3Y-E, ДЦИ-3 и разработанный в УрФУ в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны, образцы керамики на их основе.

2.2 Цель испытаний:

2.2.1 Сравнение свойств керамики, изготовленной из порошков марки TZ-3Y-E (Tosoh), ДЦИ-З и порошка, синтезированного в УрФУ по разработанной в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны технологии.

2.3 В результате испытаний установлено:

2.3.1 Керамика на основе порошка TOSOH обладает высокой плотностью, твердостью и прочностью при относительно низкой температуре спекания 1350 °C.

2.3.2 Керамика на основе исходного порошка ДЦИ-3 обладает высокой пористостью и как следствие низкими механическими свойствами при температуре спекания 1500 °C.

2.3.3 Керамика на основе порошка, представленного УрФУ, сопоставима по свойствам с эталонной керамикой из порошка TOSOH, при температурах спекания от 1350 до 1500 °C. Разработанный в рамках диссертационной работы порошок может быть использован для производства технической керамики.

### 3 Выводы

3.1 Керамика, изготовленная из порошка УрФУ сопоставима по свойствам с эталонной керамикой из порошка ТZ-ЗҮ-Е компании Tosoh при температурах спекания от 1350 до 1500 °C.

3.2 Керамика, изготовленная из порошка, разработанного в рамках диссертационной работы Жиренкиной Нины Валерьевны, существенно превосходит по плотности, прочности и твердости керамику, изготовленную из порошка ДЦИ-3 производства АО «ЧМЗ».

3.3 Данный порошок может быть использован для производства технической керамики, и при более детальном исследовании возможно подойдет для стоматологических направлений.

Председатель комиссии

Член комиссии:

поднись

Григорьев М.В.

Платов А.В.

159