

PACS: 81.07.wx, 61.46.Df, 81.40.-z, 73.20.-r, 68.43.-h

С.А. Синякина, О.А. Горбань, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова,  
Т.Е. Константинова

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ НАНОЧАСТИЦ СИСТЕМЫ $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ И КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: matscidep@aim.com

*Рассмотрено комплексное воздействие высокого гидростатического давления (ВГД) и температуры ( $P-T$ ) на нанопорошки ксерогеля системы  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ . Показано, что в результате такого воздействия возможно формирование наночастиц с пористой структурой, морфологией которых можно управлять, изменяя давление от 100 до 1000 МПа, что позволяет использовать полученные порошки для создания пористой керамики, свойства и структурные особенности которой зависят от характеристик порошков.*

**Ключевые слова:** поверхность, пористые наночастицы диоксида циркония, высокое гидростатическое давление

В современном материаловедении пористые материалы на основе диоксида циркония занимают ведущее место в технологии получения катализаторов, рабочих элементов фильтров различного назначения, теплоизоляционных конструкций благодаря таким структурным особенностям, как развитая структура пор, высокая химическая стойкость и полифункциональная активная поверхность [1,2]. Инертность керамики на основе диоксида циркония к биологической среде также позволяет успешно использовать пористый материал как основу различных конструкций медицинского назначения, в том числе имплантируемых в живой организм [3,4]. В связи с этим актуальными становятся задачи разработки методов синтеза пористых наноматериалов и их комплексного исследования.

Цель работы состоит в получении пористых наночастиц диоксида циркония как результат комплексной последовательности  $P-T$ -воздействия на ксерогель системы  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ .

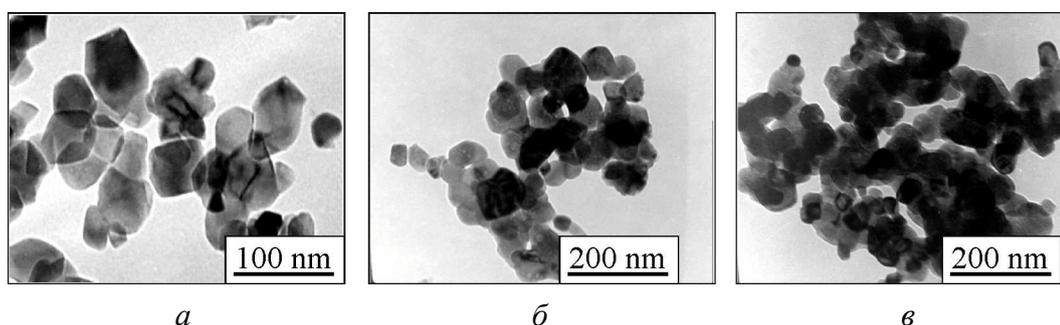
### Материалы и методы исследования

Нанопорошки ксерогеля системы  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  синтезированы методом совместного осаждения по нитратной технологии и высушены в усло-

виях СВЧ [5]. Диапазон используемых величин ВГД от 100 до 1000 МПа. Пористые оксидные наночастицы получены при температурной обработке подвергнутых воздействию ВГД ксерогелей в диапазоне температур 500–1000°C.

### Результаты и их обсуждение

Как показано ранее, воздействие ВГД на наночастицы ксерогеля приводит к изменению структуры и гидратной оболочки в этой системе [6]. Согласно данным трансмиссионной электронной микроскопии наночастицы диоксида циркония, синтезированные из ксерогелей, подвергнутых воздействию ВГД, обладают пористой структурой, и их морфология является результатом комплексной последовательности  $P$ – $T$ -воздействия [7]. На рис. 1 представлена морфология оксидных порошков с различной предысторией деформации ксерогеля и последующей температурной обработкой при 1000°C. Как видно из представленных данных, нанопорошок диоксида циркония, синтезированный из исходного ксерогеля, имеет плотные первичные частицы со средним размером 35 нм, соединенные в мягкие агрегаты. Оксидные порошки, синтезированные из ксерогелей, подвергнутых воздействию ВГД, обладают пористой структурой. Так, система, полученная из ксерогеля при  $P = 600$  МПа, имеет средний размер частиц до 100 нм и размер пор до 20 нм, а полученная при  $P = 1000$  МПа имеет более крупные частицы до 200 нм с размерами пор в диапазоне от 3.5 до 20 нм.

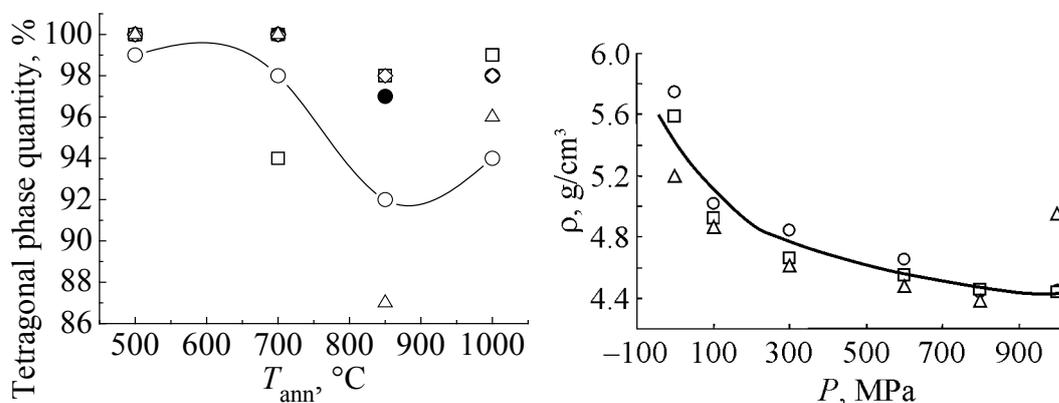


**Рис. 1.** Морфология пористых оксидных наночастиц после отжига при 1000°C: *a* – из исходного ксерогеля; *б, в* – из ксерогеля, сформованного в условиях ВГД соответственно при 600 и 1000 МПа

Согласно данным рентгеноструктурного анализа основной фазой синтезированных оксидных наночастиц является тетрагональная фаза. При этом изменение количества моноклинной фазы зависит как от режима температурной обработки порошковой системы, так и от величины приложенного давления (рис. 2). Изменение величины области когерентного рассеяния практически не зависит от величины ВГД, используемого на стадии формирования ксерогеля, а определяется только температурной обработкой.

Таким образом, изменяя параметры комплексного  $P$ – $T$ -воздействия, можно варьировать свойства и структуру наночастиц диоксида циркония. Интересным является использование таких порошков при изготовлении пористой керамики.

На рис. 3 представлена зависимость плотности керамики от величины приложенного к ксерогелям ВГД. Керамика, полученная из нанопорошков, ксерогели которых предварительно были подвергнуты ВГД в диапазоне 100–1000 МПа и температурной обработке в диапазоне 500–1000°C, спечена при  $T_{\text{сint}} = 1500^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 h, скорость подъема температуры составляла  $3^\circ\text{C}/\text{min}$



**Рис. 2.** Температурная зависимость количества тетрагональной фазы в оксидном нанопорошке, синтезированном из ксерогелей с различной предысторией деформирования  $P$ , МПа:  $\circ$  – 0.1,  $\blacksquare$  – 100,  $\bullet$  – 300,  $\square$  – 600,  $\diamond$  – 800,  $\triangle$  – 1000

**Рис. 3.** Зависимость плотности  $\rho$  керамики, полученной из порошков, от величины ВГД, приложенного к ксерогелям системы  $\text{ZrO}_2$ –3 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , при различной температуре спекания  $T_{\text{сint}}$ , °C:  $\circ$  – 700,  $\square$  – 900,  $\triangle$  – 1000

Как видно из представленных данных, режим температурной обработки (размер частиц), предыстория деформации ксерогелей (величина ВГД) и обработка ВГД компактов из оксидных частиц влияют на плотность такой керамики. При этом повышение температуры отжига наночастиц диоксида циркония и приложенного к ксерогелям ВГД приводит к монотонному снижению плотности до 11% и формированию керамики с открытой пористостью вплоть до 30% без использования темплатов.

### Выводы

Показано, что, варьируя условия синтеза – природу прекурсоров, величину ВГД, используемого при модификации ксерогелей, можно получать оксидные нанопорошки диоксида циркония с пористой структурой, которые находят применение при создании пористой керамики. Пористость такой керамики можно варьировать вплоть до 30%, изменяя величину ВГД, прикладываемого на стадии формирования ксерогеля.

1. *S.M. Yang, N. Coombs, G.A. Ozin, Adv. Mater.* **24**, 1940 (2000).
2. *J.B. Davis, A. Kristoffersson, E. Carlstrom, W.J. Clegg, J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 2369 (2000).

3. D.L. Porter, A.G. Evans, A.H. Heuer, Acta Metall. **27**, 1649 (1979).
4. M. Yaruta, T. Kobayashi, H. Sano et al., Chem. Lett. **829**, 405 (1987).
5. N.P. Pilipenko, T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko, V.V. Tokiy, V.P. Saakjants, V.B. Primisler, Functional Materials **9**, 545 (2002).
6. С.А. Синякина, О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, И.А. Даниленко, С.В. Горбань, Т.Е. Константинова, Материалы III Международной школы «Физическое материаловедение. Наноматериалы технического и медицинского назначения» (2007), с. 333.
7. О.А. Горбань, С.А. Синякина, Ю.О. Кулик, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, С.В. Горбань, Р.А. Яковлева, Т.Е. Константинова, Матеріали IV Міжнародної наукової конференції «Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур», Харків, Україна, **1**, 167 (2010).

*С.А. Синякіна, О.О. Горбань, Г.К. Волкова, В.О. Глазунова, Т.Є. Константинова*

### ВИКОРИСТАННЯ ВИСОКОГО ГІДРОСТАТИЧНОГО ТИСКУ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТИХ НАНОЧАСТИНОК СИСТЕМИ $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ ТА КЕРАМІКИ НА ЇХ ОСНОВІ

Розглянуто комплексну дію високого гідростатичного тиску (ВГТ) і температури ( $P-T$ ) на нанопорошки ксерогелю системи  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ . Показано, що в результаті такої дії можливо формування наночастинок з пористою структурою, морфологією яких можна управляти, змінюючи тиск з 100 до 1000 МПа, що дозволяє використовувати отримані порошки для створення пористої кераміки, властивості і структурні особливості якої залежать від характеристик порошків.

**Ключові слова:** поверхня, пористі наночастинок діоксиду цирконію, високий гідростатичний тиск

*S.A. Sinyakina, O.O. Gorban, G.K. Volkova, V.O. Glazunova, T.E. Konstantinova*

### USE OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE FOR FORMATION OF POROUS NANOPARTICLES OF $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ SYSTEM AND CERAMICS ON THEIR BASE

Complex influence of high hydrostatic pressure and temperature ( $P-T$ ) on xerogel nanopowders of  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  system is considered. It is shown that as a result of such influence, the nanoparticles of porous structure can be formed with morphology operated by changing pressure from 100 to 1000 MPa. It is shown that the obtained powders can be used for creation of porous ceramics with properties and structural features dependent on powders characteristics.

**Keywords:** surface, porous zirconia nanoparticles, high hydrostatic pressure

**Fig. 1.** Morphology of porous oxide nanoparticles after annealing at 1000°C: *a* – from initial xerogel; *b*, *c* – from xerogel formed in conditions of HP at 600 and 1000 MPa, respectively

**Fig. 2.** Temperature dependence of tetragonal phase quantity in oxide nanopowder synthesized from xerogel with various prehistory of deformation  $P$ , MPa:  $\circ$  – 0.1,  $\blacksquare$  – 100,  $\bullet$  – 300,  $\square$  – 600,  $\diamond$  – 800,  $\triangle$  – 1000

**Fig. 3.** Dependence of density  $\rho$  of ceramics produced from powders, on the value of HHP applied to xerogels of system  $ZrO_2 - 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  at different sintering temperatures  $T_{\text{sint}}$ , °C:  $\circ$  – 700,  $\square$  – 900,  $\triangle$  – 1000