

СВОЙСТВА КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Ахметова-Әбдік Г.А.

gulzhanatakhmet@gmail.comДокторант 2 курса ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
Научный руководитель – Ж. Карипбаев**Введение**

Оксид циркония был открыт немецким химиком Мартином Генрихом Кепротом в 1789 году. В течении последних 20-30 лет многие свойства оксида циркония стали широко известны. Диоксид циркония является основой для получения циркониевой керамики и композитов на ее основе, также обладает уникальным комплексом физико-механических свойств, благодаря эффекту трансформационного упрочнения, а также низкому коэффициенту трения, химической стойкости и биоинертности. Циркониевая керамика обладает высокой твердостью и химической стойкостью, трещиностойкостью и прочностью на уровне конструкционных металлических сплавов, поэтому она широко применяется в различных областях техники в качестве конструкционных и функциональных материалов, например, в космической, автомобильной промышленности и медицине, ныне используется в стоматологии в качестве имплантов и протезов зубов. Отсутствие реакций с живым организмом позволяет применять биоинертную керамику на основе ZrO_2 в качестве замены пар трения тазобедренных суставов [1, 2].

Анализ исследований керамик на основе диоксида циркония

В данной статье проведен анализ исследований на тему керамика на основе диоксида циркония и ее радиоактивная стойкость. Рассмотрим более подробно данные статьи. Для написания обзора были использованы статьи на английском языке, найденные в электронных базах данных Web of Science и Elsevier. 24 статьи, опубликованные в период с 2019 по 2022 г. посвящены изучению керамики на основе диоксида циркония: 3 — прочности материала, 8 — зависимость прочности от старения, 11 — зависимость напряжений от прочности, 2 — устойчивость к трещинам и 2 - радиоактивная стойкость (табл. 1).

В 2021 г. было опубликовано больше статей, посвященных керамическим материалам, чем в 2022 г., а в 2020 г. несколько меньше. Меньше всего было опубликовано в 2019 году (рис. 1).

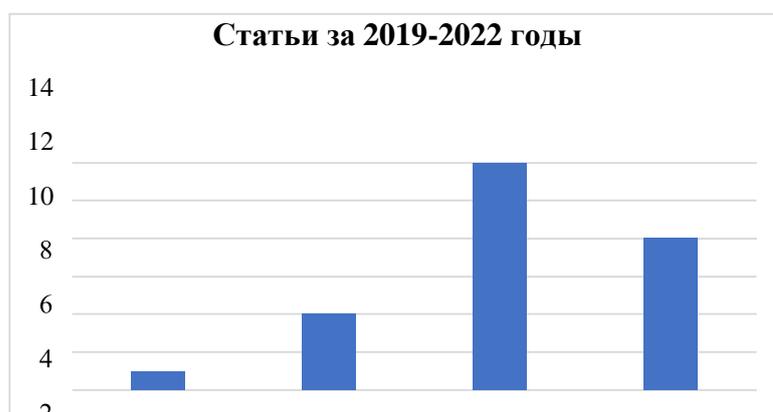


Рисунок 1 – Количество статей по годам

Таблица 1 – Сравнение направлений исследований керамики на основе диоксида циркония

| Направления исследований | Число статей |
|-------------------------------------|--------------|
| Всего статей | 30 |
| Прочность материала | 3 |
| Зависимость прочности от старения | 8 |
| Зависимость напряжений от прочности | 11 |
| Устойчивость к трещинам | 2 |
| Радиоактивная стойкость | 2 |

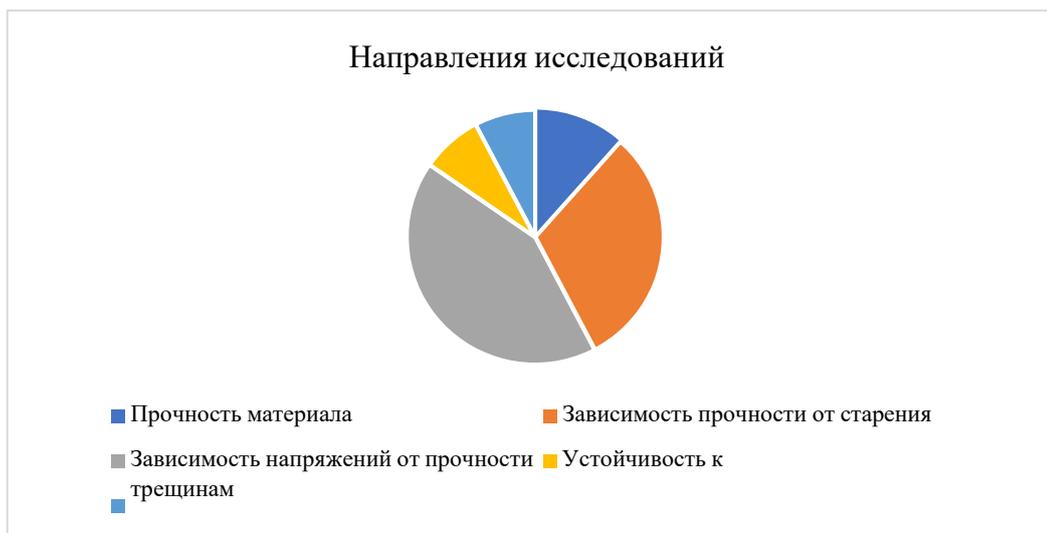


Рисунок 2 - Количество статей по направлениям исследования

Поскольку большинство статей о керамике на основе диоксида циркония сосредоточено на аспектах прочности, в этой статье анализируется, какие области исследований прочности являются приоритетными (рис. 2).

Выяснилось, что оценке влияния различных факторов на прочность посвящены 3 статьи, изменениям прочности в результате старения — 8, оценке механических или термических напряжений, влияющих на прочность — 11, устойчивости керамики к зарождению и росту трещин (трещиностойкость — 2 статьи).

Следует отметить, что изучение керамики на основе диоксида циркония и ее радиационной прочности идет по тем же направлениям, что и изучение керамики в целом. Преобладают статьи по изучению прочности данного материала.

Ряд работ посвящен изучению процесса старения циркониевой керамики и изменения прочности в результате старения материала. Так как от прочности зависят надежность, безопасность и клиническая долговечность, и ей посвящено много работ, следует остановиться на наиболее интересных статьях с оценкой факторов влияния на прочность.

Ting-Shun Wang и соавт. (2021) исследовали спектры ионно-лучевой люминесценции необработанного ZrO_2 , облученного ионами H^+ с энергией 2 МэВ, и спектры фотолюминесценции (ФЛ) отожженного (200, 500 и 800°C на воздухе, азоте или кислороде) ZrO_2 . Интенсивность люминесценции уменьшалась с увеличением плотности потока, что свидетельствовало об уменьшении концентрации центров люминесценции в процессе облучения. Результаты спектров ФЛ показывают, что с увеличением парциального давления кислорода при отжиге интенсивность люминесценции снижается из-за уменьшения кислородных вакансий [3].

Никифоров С.В. в соавт. (2019) исследовали влияние кислородных вакансий и примесных ионов титана на комплекс люминесцентных свойств образцов диоксида циркония,

полученных из нанопорошков (70–105 нм). Анионные вакансии образовывались в исследованных образцах при высокотемпературной обработке (1400 °С) в вакууме (с углеродом в качестве восстановителя и без него), а также при облучении быстрыми электронами (10 МэВ). Наличие кислородных вакансий в термохимически и радиационно окрашенных образцах доказано методом ЭПР. Установлено, что термохимическое окрашивание, в отличие от радиационного, приводит к значительному увеличению интенсивности ИКЛ, ФЛ и ТЛ в полосе 2,6 эВ. Кроме того, люминесценция при 2,6 эВ чувствительна к концентрации примеси титана. Полученные результаты позволяют установить связь полосы люминесценции при 2,6 эВ с кислородными вакансиями. Было высказано предположение, что эта люминесценция обусловлена дефектными комплексами, содержащими кислородные вакансии и примесные ионы, которыми могут быть ионы Ti^{3+} [4].

Camila S. Rodrigues и соавт. (2021) проверили метод вязкоупругих конечных элементов путем сравнения предсказанных остаточных напряжений с экспериментальными измерениями. Затем модель использовалась для прогнозирования переходных и остаточных напряжений в двух двухслойных системах. Были подготовлены модели с двумя различными соотношениями толщины шпона и сердцевины (2:1 и 1:1) и смоделированы два протокола охлаждения (быстрый: ~300 °С/мин, медленный: ~30 °С/мин) с использованием модуля теплопередачи, с последующим анализом напряжения в ABAQUS. Физические свойства диоксида циркония, дисиликата лития и фарфора, использованных для моделирования, определяли в зависимости от температуры. Покрытый фарфором дисиликат лития показал более низкие остаточные напряжения, чем облицованный фарфором диоксид циркония. Максимальные растягивающие напряжения в облицованном фарфором диоксиде циркония наблюдались в области бугорков, тогда как в облицованном фарфором дисиликате лития они были локализованы в центральной ямке. Соотношение толщины 1:1 уменьшило напряжения в обоих слоях облицованного фарфором циркония. Медленное охлаждение несколько уменьшило остаточные напряжения в обеих системах. Однако эффект скорости охлаждения был более очевиден при переходных напряжениях [5].

Christian Schriewer и соавт. (2021) препарировали модель зуба с конусностью 15° и неглубокой препаровкой по окружности (0,5 мм). Две дополнительные модели были изготовлены на основе мастер-модели с конусностью 10° и 30° с использованием программного обеспечения для автоматизированного проектирования. Для каждой модели было изготовлено 20 монолитных коронок из полупрозрачного оксида циркония 3-го поколения с заранее заданным цементным зазором 30 мкм или 60 мкм ($n = 60$). Расчетную толщину цемента определяли методом реплик. Цементированные коронки нагружались в центре окклюзионной ямки со скоростью 0,5 мм/мин до перелома. Фрактографический анализ был проведен на всех сломанных коронках [6].

Camila da Silva Rodrigues и соавт. (2021) приготовили двухслойные образцы в форме дисков и разделены в зависимости от окончательной термической обработки: глазурочный обжиг с последующим медленным охлаждением или быстрое охлаждение, продолжительный обжиг глазури с последующим медленным охлаждением или быстрым охлаждением или без термической обработки. Шероховатость фарфора измеряли до и после обжига глазури. Также оценивали изменение цвета и прозрачности. Прочность на изгиб измеряли с помощью испытания «поршень на трех шариках», а анализ распространения трещин выполняли после вдавливания по Виккерсу. Были проведены дополнительные анализы кристаллической фазы и сканирующей электронной микроскопии [7].

Jennifer G.M. Chantler и соавт. (2021) изготовили 90 измельченных образцов диоксида циркония и 60 прессованных образцов дисиликата лития (3 мм × 0,5 мм × 25 мм), которые были разделены на пять групп ($n = 30$). Группа 1: Цирконий без обработки поверхности (контроль Zir-NT); Группа 2: Цирконий, обработанный аэрозольными частицами (Zir-APA) с помощью CoJet 30 мкм; Группа 3: Предварительно спеченное циркониевое наращивание поверхности (Zir-SA); Группа 4: травление дисиликатом лития (контрольный протравленный дисиликат лития) и; Группа 5: дисиликат лития с предварительно спеченным поверхностным

наращиванием и травлением (LDS-SA). Затем на керамические образцы наносили и отверждали полимерный адгезивный цемент (3 мм × 1 мм × 8 мм). Были зарегистрированы значения прочности на отслоение полимерного цемента от керамики. Данные о прочности на расслоение анализировали статистически с использованием однофакторного дисперсионного анализа и апостериорного анализа по Турции [8].

География публикаций в журналах Web of Science и Elsevier за 2020 – 2022 гг. представлена достаточно широко. Чаще всего встречаются публикации исследователей из Бразилии 7, которые проводили исследования как на базе научно-исследовательских институтов, так и университетов. За Бразилией следуют США, Германия, Австрия, Бельгия, Франция, Австралия, Египет, Словения, Россия, Македония, Канада, Корея, Британия (рис.3).

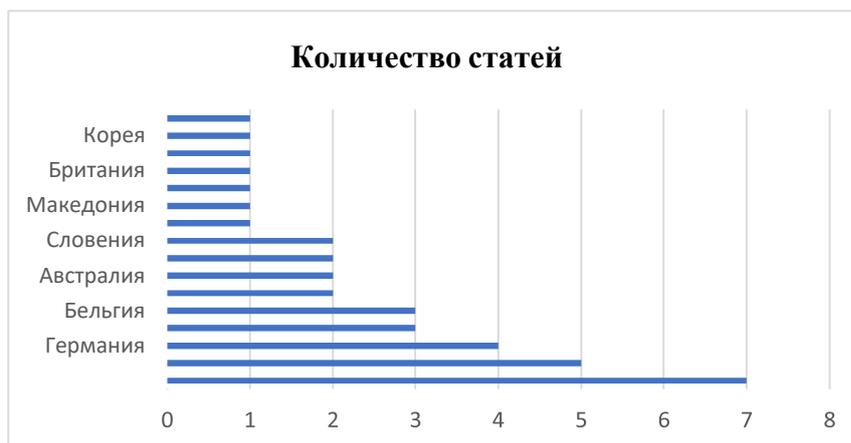


Рисунок 3 - Количество статей по странам

Заключение

Анализ показал, что большинство работ посвящены керамике на основе диоксида циркония, а именно изучению прочности материала и радиационной стойкости. Основными недостатками керамики на основе диоксида циркония являются сколы покрытия. Авторы работ вышеизученных статей, проводившие сравнительный анализ выживаемости такого материала отмечают, что необходимо дальнейшее совершенствования технологии изготовления изделий из керамики на основе диоксида циркония.

Список использованных источников

1. Васильев И. П. Технология активационного спекания оксид-циркониевой керамики под воздействием потоков заряженных частиц. Диссертация ... кандидата Технические наук: 05.17.11. Томск, 2017. 164 с.
2. Макарова Е.Н. Изучение закономерностей физико-химических процессов получения керамики на основе нанопорошка диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, церия и алюминия // Мат. заметки, Т. 73, №6, Пермь, 2016, 135 с.
3. Wang T.-S., Qiu M.-L., Wang G.-F., Wei-Cheng, J.-F. Zhang, G.-Q. Zhao. The origin of the 500 nm luminescence band related to oxygen vacancies in ZrO₂ // Journal of Luminescence. Japan, 2020. P. 450-457.
4. Nikiforov S.V., Menshenina A.A., Konev S.F. The influence of intrinsic and impurity defects on the luminescent properties of zirconia // Journal of Luminescence, V. 212. 2019. P. 219-226.
5. Camila S. Rodrigues, Sukirti Dhital, Jeongho Kim, Liliana Gressler May, Yu Zhang. Residual stresses explaining clinical fractures of bilayer zirconia and lithium disilicate crowns: A VFEM study // J Dent Mat. Japan, 2021. P. 1655-1666.
6. Christian Schriwer, Nils Roar Gjerdet, Dwayne Arola, Marit Oilo. The effect of preparation taper on the resistance to fracture of monolithic zirconia crowns //Dent Mat. USA, 2021. P. 427-434.
7. Camila da Silva Rodrigues, Iana Lamadrid Aurélio, Sara Fraga, Marina da Rosa Kaizer, Liliana

Gressler May. Extended glaze firings for porcelain-veneered zirconia: Effects on the mechanical and optical behavior // Dent Mat. 2021. P. 1096-1106.

8. Jennifer G.M. Chantler, Roy B. Judge, Joseph E.A. Palamara, Jaafar Abduo. Influence of the application of a pre-sintered surface augmentation on zirconia and lithium disilicate bonding using an adhesive composite resin cement // J Dent Mat. 2021. P. 382-390.

УДК 539.216.2, 539.122

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Fe-N

Байгереева Рита Бахытқызы

mosslab.kz@mail.ru

Студент Актюбинского регионального университета им. К.Жубанова,
Актобе, Казахстан

Научный руководитель – А.К.Жубаев

Бинарная система Fe-N [1] интересна в связи с широким практическим применением ионного азотирования с целью упрочнения поверхности металлов, в результате которого предполагается образование твердых растворов азота в фазах железа. Моделирование мессбауэровских спектров позволит ускорить идентификацию фаз и оценить их количественное соотношение. Мессбауэровские исследования проводились в работах [2-5], в результате которых полученные параметры приведены в табл.1. Мессбауэровские спектры азотистого аустенита [2] описываются суперпозицией синглета и дублета, соответствующих атомам железа, имеющим в первой координационной сфере 0 и 1 атом азота. Из-за малой растворимости азота в α -Fe эффективное магнитное поле на ядрах ^{57}Fe в азотистом феррите с высокой точностью совпадает со значением для α -Fe. Значения эффективного магнитного поля для атомов Fe, являющимися первыми и вторыми соседями примеси внедрения (азота), соответственно меньше и больше его значения для α -Fe [6].

Таблица 1 – Параметры мессбауэровских спектров фаз бинарной системы Fe-N

| Фаза | δ , мм/с | ϵ , мм/с | H_n , кЭ |
|---------------------|-----------------|-------------------|------------|
| γ -аустенит | -0,01 | 0 | - |
| | 0,06 | 0,36 | |
| α -феррит | 0 | 0 | 330 |
| α -мартенсит | 0,08 | -0,12 | 303 |
| | 0,10 | 0,01 | 345 |
| | 0,12 | 0,02 | 337 |

Hard Bonds [7] содержит T_A , T_V и T_Γ матрицы. Матрицы амплитуд, скоростей и ширин для синглета имеют вид:

$$\begin{matrix} T_A & & T_V & & T_\Gamma \\ \left| \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right| & & \left| \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right| & & \left| \begin{matrix} 1 \\ 1 \end{matrix} \right| \end{matrix}$$

Матрицы амплитуд, скоростей и ширин для дублета:

$$\begin{matrix} T_A & & T_V & & T_\Gamma \\ \left| \begin{matrix} 1 & 0 \\ -1 & 1 \end{matrix} \right| & & \left| \begin{matrix} 0.5 & 0.5 \\ -0.5 & 0.5 \end{matrix} \right| & & \left| \begin{matrix} 1 & 0 \\ -1 & 1 \end{matrix} \right| \end{matrix}$$

Матрицы амплитуд, скоростей и ширин для секстета:

$$\left| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right| \begin{matrix} T_A & & T_V & & T_\Gamma \\ \left| \begin{matrix} 0,25 & 0,25 & 0 & 0 & 0,25 & 0,25 \\ 0,25 & -0,25 & 0 & 0 & -0,25 & 0,25 \end{matrix} \right| \left| \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right| \end{matrix}$$