

PACS: 64.70.K-, 81.30.-t, 61.46.Df

Ф.И. Глазунов, Г.К. Волкова, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко,
В.А. Глазунова

ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
НАНОПОРОШКОВ $ZrO_2-3 \text{ mol}\% Y_2O_3$, КОМПАКТИРОВАННЫХ
В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 8 января 2014 года

Изучена кинетика тетрагонально-моноклинного превращения в керамике из нанопорошков $ZrO_2-3 \text{ mol}\% Y_2O_3$ в атмосфере водяного пара при 140 °С и нормальном давлении. Нанопорошки $ZrO_2-3 \text{ mol}\% Y_2O_3$ синтезировали методом совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия из растворов солей. Использовали два вида прекурсоров – оксинитрат и оксихлорид циркония. Для консолидации нанопорошков применялось высокое гидростатическое давление величиной 500 МПа с последующим спеканием на воздухе при температурах 1350–1550 °С. На основе теории Колмогорова–Мейла–Джонсона проводится анализ содержания моноклинной фазы в зависимости от времени гидротермальной обработки и обсуждается возможный механизм зарождения и роста моноклинной фазы в процессе фазовой деградации керамики. Установлено, что в керамике, спеченной при 1350 °С, доля моноклинной фазы, образованной в процессе деградации в течение 70 h, не превышает 10%. При этом керамика на основе оксинитрата циркония является более устойчивой к гидротермальному воздействию, чем полученная на основе оксихлорида циркония при одинаковом уровне гидростатического прессования нанопорошков.

Ключевые слова: диоксид циркония, керамика, тетрагонально-моноклинное превращение, низкотемпературная деградация

Вивчено кінетику тетрагонально-моноклінного перетворення в кераміці з нанопорошків $ZrO_2-3 \text{ mol}\% Y_2O_3$ в атмосфері водяної пари при 140 °С і нормальному тиску. Нанопорошки $ZrO_2-3 \text{ mol}\% Y_2O_3$ синтезували методом сумісного осадження гідроксидів цирконію та ітрію з розчинів солей. Використовували два види прекурсорів – оксинітрат і оксихлорид цирконію. Для консолідації нанопорошків застосовувалося високий гідростатичний тиск величиною 500 МПа з наступним спіканням в повітрі при температурах 1350–1550 °С. На основі теорії Колмогорова–Мейла–Джонсона проводиться аналіз вмісту моноклінної фази в залежності від часу гідротермальної обробки й обговорюється можливий механізм зародження та зростання моноклінної фази в процесі фазової деградації кераміки. Встановлено, що в кераміці, спеченої при 1350 °С, частка моноклінної фази, створеної за 70 h в

процесі деградації, не перевищує 10%. При цьому кераміка на основі оксинітрата цирконію є більш стійкою до гідротермального впливу, ніж отримана на основі оксихлориду цирконію при однаковому рівні гідростатичного пресування нанопорошків.

Ключові слова: діоксид цирконію, кераміка, тетрагонально-моноклінне перетворення, низькотемпературна фазова деградація

Введение

Керамика на основе диоксида циркония обладает уникальным набором разнородных свойств: износо- и термостойкостью, химической устойчивостью и стабильностью к излучениям, ионной проводимостью и биологической совместимостью, которые сочетаются с высокой прочностью и трещиностойкостью, что позволяет использовать этот материал для многих конструкционных и функциональных применений [1]. Для конструкционного назначения наиболее высокие механические характеристики имеет керамика на основе тетрагональной модификации диоксида циркония, которая в соответствии с диаграммой состояния при нормальном давлении существует в температурном диапазоне 1200–2370°C. Легирование диоксида циркония 3 mol% Y_2O_3 позволяет сохранить высокотемпературную тетрагональную фазу в метастабильном состоянии до комнатной температуры [2,3]. Однако еще в 1981 г. Kobayashi с соавторами [4] обнаружили, что в гидротермальных условиях (температура до 300°C в среде воды или водяного пара) в данной керамике может происходить фазовый переход из тетрагональной модификации в моноклинную (Т–М-переход), что впоследствии было подтверждено многими исследователями [5–8].

Было предложено несколько механизмов [9–13] низкотемпературной фазовой деградации тетрагонального диоксида циркония. Среди прочих следует особо выделить модель, предложенную в работе [12]. В ней предполагается, что ионы OH^- , образовавшиеся на поверхности керамики в результате диссоциации молекул H_2O , диффундируют по границам зерен и попадают в решетку диоксида циркония, где занимают позиции кислородных вакансий, что приводит к возникновению напряжений и дестабилизации тетрагональной фазы. Т–М-превращение отдельного зерна на поверхности керамики [13] приводит к увеличению (около 4%) его объема и, следовательно, растрескиванию соседних зерен. Это обеспечивает новые пути для проникновения молекул воды в глубь образца с последующим образованием OH^- групп на поверхности трещин.

Согласно существующим представлениям [9–15] на фазовую стабильность циркониевой керамики влияют следующие факторы:

– *размер зерна* – размер тетрагонального зерна, при котором сохраняется стабильность Т-фазы в керамике, не может превышать 300 nm (при легировании 3 mol% оксида иттрия) [6];

– *распределение иттрия по объему зерна* – при повышенных (> 1400°C) температурах спекания в диоксиде циркония наблюдается сегрегация иттрия к границам, что приводит к дестабилизации тетрагональной фазы [14];

– *механические напряжения в керамике* – напряжения, возникающие в процессе спекания или деградации керамики, являются основной движущей силой перехода метастабильной тетрагональной фазы в стабильную моноклинную [15];

– *плотность керамики* – керамика, имеющая плотность, близкую к теоретической, является более устойчивой к фазовой деградации, так как отсутствие пор затрудняет проникновение OH^- групп в глубь образца;

– *качество межзеренных границ* – высокая степень дефектности границ зерен облегчает проникновение OH^- ионов в глубь образца.

Исходя из вышеизложенного следует, что для получения стабильной к Т–М-превращению керамики необходимо найти компромисс между указанными факторами с помощью выбора условий получения керамики. Эта задача довольно сложна, поскольку явление фазовой деградации в керамике, полученной из нанопорошков, мало изучено, в частности при использовании высокого гидростатического давления (ВГД) в сочетании с различными температурами спекания. Кроме того, не исследовано влияние природы прекурсоров и размера частиц нанопорошка на низкотемпературную деградацию керамического диоксида циркония. Поэтому данная работа посвящена изучению явления низкотемпературной деградации в керамике, полученной на основе нанопорошков $\text{ZrO}_2\text{--}3 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ при различных условиях синтеза и консолидации.

Методика эксперимента

Нанопорошки диоксида циркония были получены прокаливанием на воздухе при 500 и 700°C гидроксидов циркония, обогащенных иттрием. Гидроксиды циркония двух вариантов были осаждены водным раствором аммиака из различных прекурсоров: оксинитрата и оксихлорида циркония с введением оксинитрата иттрия [16]. Нанопорошки $\text{ZrO}_2\text{--}3 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ компактировали одноосным прессованием $P = 50 \text{ МПа}$ в форме таблеток диаметром 10 mm и высотой 5 mm с последующей обработкой ВГД величиной 500 МПа. Компактированные образцы спекали в воздушной атмосфере при температурах 1350, 1450 и 1550°C в течение 2 h. В полученных образцах керамики определяли исходный фазовый состав, после чего их помещали в среду водяного пара с температурой 140°C при атмосферном давлении. Определение изменений фазового состава проводили через каждые 5 h пребывания образцов в гидротермальных условиях.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) нанопорошков и фазовый состав керамики определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) в отфильтрованном $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении и рассчитывали по формуле Дебая–Шерера [17]. Содержание моноклинной фазы оценивали по формуле [18]:

$$V_m = \frac{I_m(11\bar{1}) + I_m(111)}{I_t(111) + I_m(11\bar{1}) + I_m(111)},$$

где I_m , I_t – интенсивности отражений от соответствующих плоскостей моноклинной и тетрагональной фаз. Структуру нанопорошков и керамики изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-200A фирмы JEOL (Япония) с помощью метода двухступенчатых реплик [19]. Плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания.

Результаты и обсуждение

В результате прокаливания гидроксида циркония из оксинитрата и оксихлорида циркония были получены нанопорошки тетрагонального диоксида циркония, структура которых представлена на рис. 1. Установлено, что средние размеры частиц нанопорошков по данным электронной микроскопии и размер ОКР, определенный методом РСА, незначительно отличаются для двух вариантов использованных прекурсоров и определяются только температурой прокаливания. Для температур 500 и 700°C размер частиц составил 15 и 20 нм соответственно.

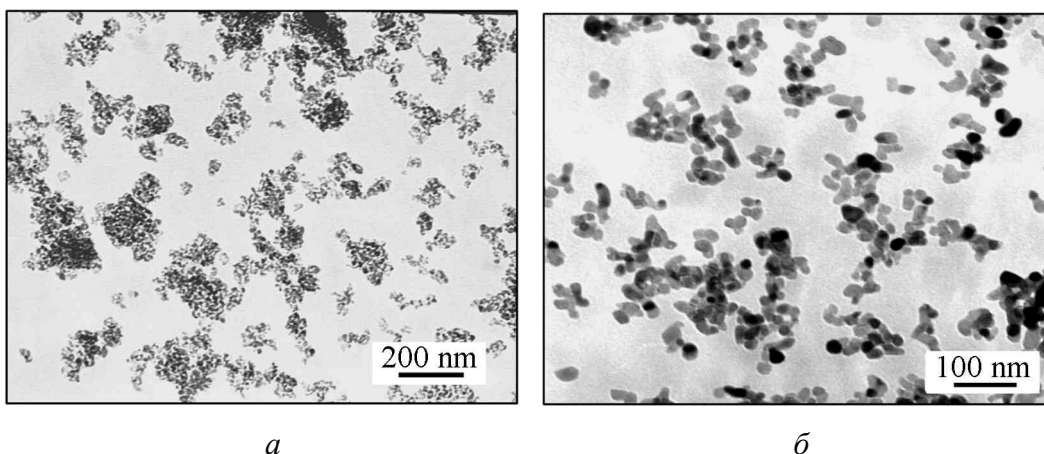
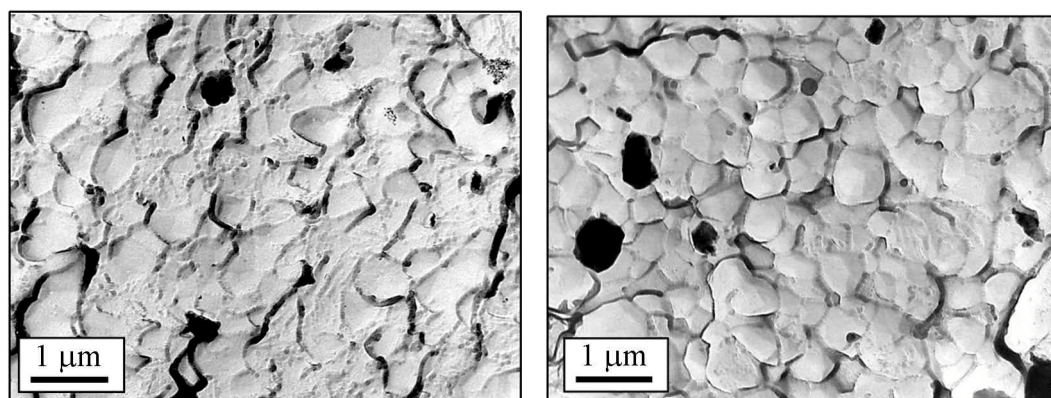


Рис. 1. ПЭМ-изображение нанопорошков $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, полученных из оксинитрата циркония при температурах прокаливания 500 (а) и 700°C (б)

Структуры всех образцов спеченной керамики представлены тетрагональной модификацией диоксида циркония с содержанием кубической фазы до 5%. Изучение структуры керамики показало, что повышение температуры спекания приводит к увеличению средних размеров зерен, которые практически не зависят от типа и размера исходных нанопорошков и при температурах 1350, 1450 и 1550°C составляют 300, 600 и 1500 нм соответственно. Фрактографические исследования выявили существенно различный характер разрушения образцов керамики, полученных из оксинитрата и оксихлорида циркония. Керамика на основе оксинитрата циркония разрушается преимущественно транскристаллитным путем (рис. 2,а), в то время как керамика из оксихлорида циркония, напротив, имеет интеркристаллитный характер излома (рис. 2,б).



a

б

Рис. 2. ПЭМ-изображение изломов образцов керамики $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, полученной из оксинитрата циркония (*a*) и оксихлорида циркония (*б*), спеченных при температуре 1450°C

Анализ значений плотности показал, что при одинаковой температуре спекания керамика из оксинитрата циркония спекается до плотности, более близкой к теоретической (6.1 g/cm^3), чем керамика из оксихлорида (табл. 1). Худшая спекаемость керамики из оксихлорида циркония обусловлена выделением газообразных продуктов разложения хлорсодержащих соединений при нагреве $> 1000^\circ\text{C}$, которые присутствуют на поверхности наночастиц диоксида циркония после прокаливания [20,21]. Керамика из оксинитрата циркония, напротив, спекается практически полностью уже при 1350°C , так как соединения азота обладают низкой (не более 400°C) температурой разложения и удаляются еще на стадии прокаливания гидроксида. Полученные результаты коррелируют с данными по характеру изломов исследуемых образцов и свидетельствуют о лучшем качестве границ зерен в случае керамики, полученной из оксинитрата.

Установлено, что в гидротермальных условиях для всех образцов керамики наблюдается увеличение содержания моноклинной фазы в зависимости от времени гидротермальной обработки (рис. 3), но степень Т–М-превращения различна для двух вариантов образцов и условий их обработки.

Таблица 1

Значения плотности образцов керамики, полученных из оксихлорида (Cl) и оксинитрата (N) циркония для различных температур прокаливания нанопорошков и спекания керамики

$T_{\text{calc}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, g/cm^3		
	$T_{\text{sint}}, ^\circ\text{C}$		
	1350	1450	1550
500 (N)	5.95	5.98	6.0
700 (N)	5.92	5.97	5.99
500 (Cl)	5.80	5.89	5.95
700 (Cl)	5.82	5.91	5.97

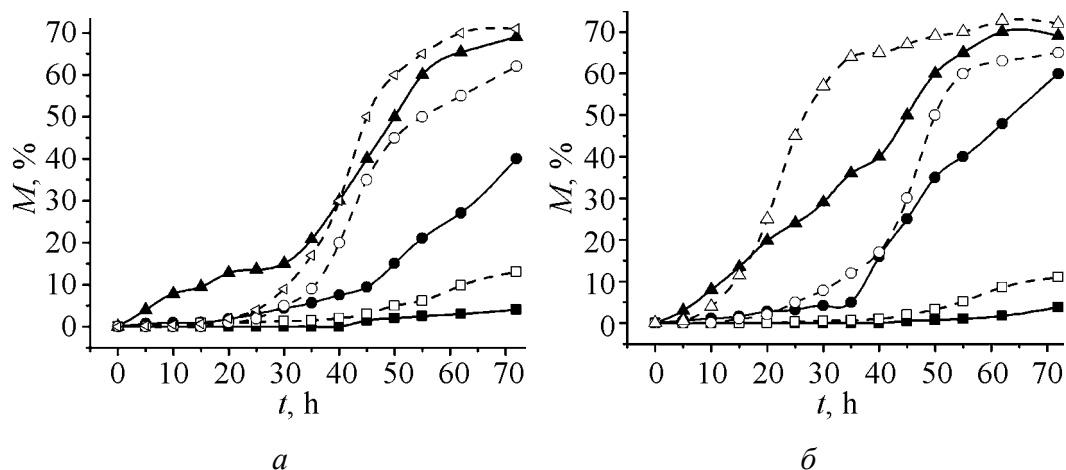


Рис. 3. Зависимость содержания М-фазы от времени гидротермального воздействия, вида прекурсора (■, ●, ▲ – N; □, ○, △ – Cl) и температуры спекания (■, □ – 1350; ●, ○ – 1450; ▲, △ – 1550°C). Температуры прокаливания порошка 500 (а) и 700°C (б)

Из графиков указанной зависимости следует, что менее всего подвержены деградации образцы, спеченные при температуре 1350°C (рис. 3,б). Содержание моноклинной фазы в таких образцах не превысило 10% за 70 h испытаний в гидротермальных условиях. При этом образцы, полученные по нитратной технологии, имеют большую устойчивость к деградации, доля моноклинной фазы в них после 70 h испытаний составляет около 5%. Образцы, спеченные при более высоких температурах, менее стабильны к Т–М-превращению. Так, во всех образцах, спеченных при 1550°C, содержание моноклинной фазы за 70 h гидротермального воздействия достигает 75%. Анализ полученных результатов показывает, что размер частиц нанопорошков практически не влияет на фазовую стабильность циркониевой керамики. В то же время увеличение размера тетрагональных зерен при спекании керамики больше критического является определяющим фактором, ответственным за Т–М-фазовое превращение. Так, за 70 h пребывания в гидротермальных условиях наблюдается разрушение всех образцов керамики, спеченных при 1450 и 1550°C (средний размер зерен 600 и 1500 nm соответственно). Снижение стабильности может быть вызвано сегрегацией ионов иттрия на границы зерен при температурах спекания более 1400°C, в результате чего содержание иттрия в объеме зерна становится недостаточным для стабилизации тетрагональной фазы, что способствует Т–М-превращению. Полученные результаты указывают на существенное влияние состояния границ зерна на развитие процесса деградации керамики, что было обнаружено при исследовании керамических образцов, изготовленных по хлоридной технологии, которые разрушаются межкристаллитным путем.

Представляет интерес рассмотреть вопрос о механизмах зарождения М-фазы в процессах деградации керамики и сравнить полученные результаты для образцов керамики, изготовленных из различных прекурсоров. Для фазовых превращений, происходящих в изотермических условиях, в том числе

и для Т–М-фазового перехода в $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$, зависимость содержания М-фазы от времени пребывания в гидротермальных условиях может быть выражена с помощью уравнения Джонсона–Аврами [22–26]: $X_m = 1 - \exp(-kt^n)$ (где X_m – объемная доля моноклинной фазы, образовавшейся к моменту времени t ; n – кинетический показатель, который зависит от механизма превращения и геометрии роста; k – константа роста). Показатель n может быть получен при определении тангенса угла наклона линейного участка кривой зависимости содержания М-фазы от времени, построенной в координатах $\ln(\ln(1/(1 - X_m)))$ от $\ln t$ (рис. 4).

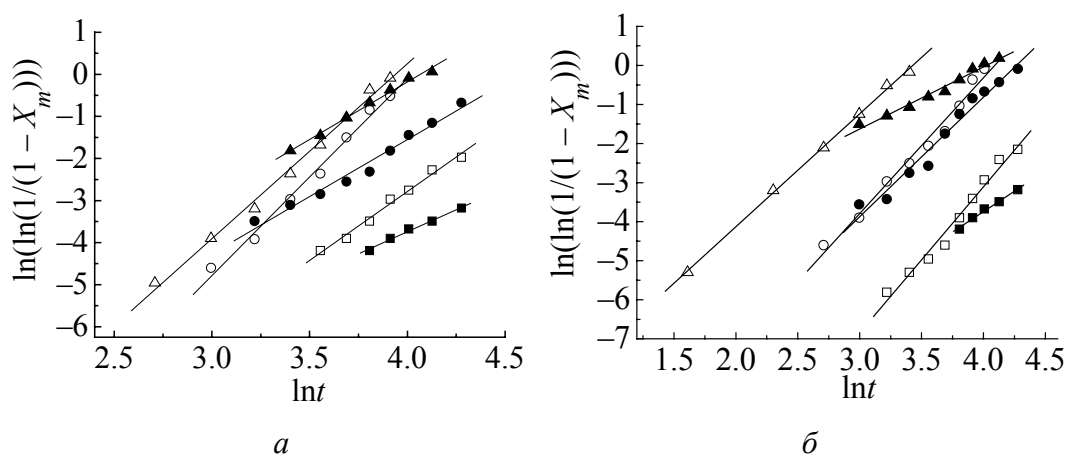


Рис. 4. Зависимость содержания М-фазы от времени, вида прекурсора и температуры спекания в координатах $\ln(\ln(1/(1 - X_m)))$ от $\ln t$. Температуры прокаливания порошка 500 (а) и 700°C (б). Обозначения те же, что и на рис. 3

Рассчитанные значения n для образцов из оксинитрата циркония лежат в пределах от 1.6 до 2.7, что согласно теории Колмогорова–Мейла–Джонсона [27,28] соответствует двумерному росту моноклинной фазы с постоянной скоростью зарождения. Для образцов из оксихлорида циркония значения n находятся в диапазоне от 3 до 4.7, что соответствует также двумерному росту моноклинной фазы, но с возрастающей скоростью зарождения [29]. Это объясняется большей дефектностью границ в данном типе керамики (табл. 2).

Таблица 2

Кинетические показатели n для керамики из оксинитрата (N) и оксихлорида (Cl) циркония, полученной при различных температурах прокаливания порошка и спекания керамики

$T_{\text{calc}}, ^\circ\text{C}$	Кинетический показатель n					
	$T_{\text{sint}}, ^\circ\text{C}$					
	1350		1450		1550	
	N	Cl	N	Cl	N	Cl
500	2.1	3.27	2.7	4.7	2.7	4.1
700	2.1	3.7	2	3.5	1.6	3

На рис. 5 представлены РЭМ-изображения изломов керамик с низким (5%) и высоким (70%) содержанием моноклинной фазы. На образце, подвергшемся сильной деградации, наблюдается разрушение поверхностного слоя на глубину около 75 μm за 72 h пребывания в гидротермальных условиях.

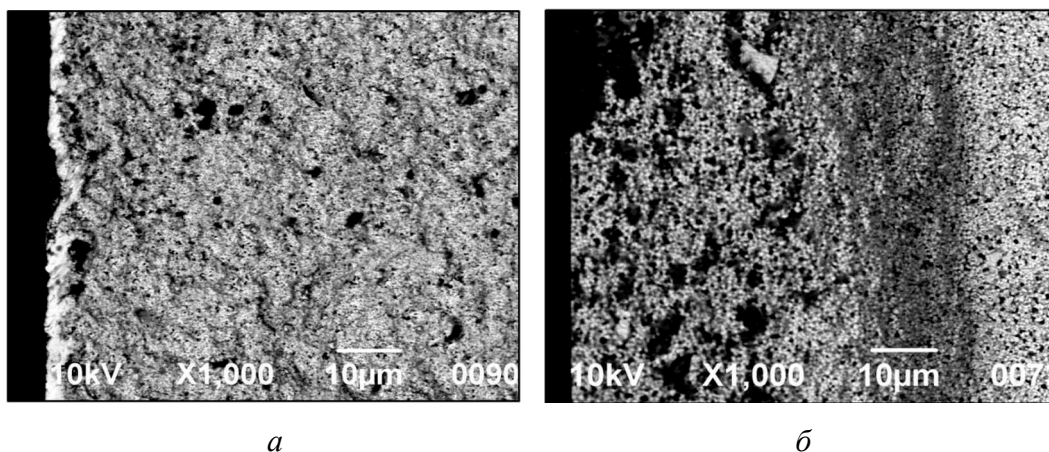


Рис. 5. РЭМ-изображение изломов керамики из оксинитрата циркония, спеченной при температуре 1350°C (а), и из оксихлорида циркония, спеченной при температуре 1550°C (б)

Заключение

В работе изучено влияние типа прекурсора, размера частиц нанопорошка и температуры спекания на фазовую деградацию керамики на основе нанопорошков ZrO_2 –3 mol% Y_2O_3 , компактированных в условиях высокого гидростатического давления.

Показано, что степень развития низкотемпературной деградации может существенно различаться в зависимости от условий синтеза исходного нанопорошка (использование различных видов прекурсоров) и от условий получения керамики. Установлено, что снижение температуры спекания компактов до 1350°C (вместо традиционного режима 1550°C) позволяет практически предотвратить деградацию. При этом изменение размера частиц исходного порошка от 15 до 20 nm не влияет на степень развития деградации керамики. Следует заметить, что достижение плотности, близкой к теоретической при температурах спекания на 200°C ниже обычных, стало возможным благодаря использованию нанопорошков в качестве исходного продукта для керамики и возможности их уплотнения перед спеканием в условиях высокого гидростатического давления.

Показано, что существенную роль в склонности к фазовой деградации играет технология синтеза, включающая выбор прекурсора. Наличие хлорсодержащих компонентов на поверхности синтезируемых наночастиц диоксида циркония оказывает негативное влияние на стабильность керамики в гидротермальных условиях. Однако при минимизации температуры спекания

керамики удается снизить долю образовавшейся моноклинной фазы до 10% в условиях нагрева до 140°C в атмосфере водяного пара в течение 70 h. В то же время керамика, полученная по нитратной технологии, показывает лучший результат – около 5% моноклинной фазы.

Экспериментально установлена роль состояния границ зерен, размеров зерна и плотности керамики в развитии процесса ее деградации. При этом роль напряжений, сегрегации иттрия также учитывается, поскольку действие этих факторов неизбежно присутствует в развитии данного явления. Определены кинетические коэффициенты, которые для образцов из оксинитрата циркония лежат в пределах от 1.6 до 2.7, что соответствует двумерному росту моноклинной фазы с постоянной скоростью зарождения, а для образцов из оксихлорида циркония – в диапазоне от 3 до 4.7, что может быть обусловлено также двумерным ростом моноклинной фазы, но с возрастающей скоростью зарождения.

Полученные результаты могут быть использованы для создания керамических материалов с повышенной стабильностью к низкотемпературной фазовой деградации, а также для прогнозирования времени эксплуатации циркониевой керамики в гидротермальных условиях.

Работа выполнена в рамках проекта FP7-People-2010 «Nano-Guard» Marie Curie Grant+Agreement PIRSES-GA-2010-269138.

1. *Advances in ceramics*, Vol. 3. Science and Technology of Zirconia, A.H. Heuer, L.W. Hobbs (eds.), The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1981), p. 475.
2. *S. Fabris, A.T. Paxton, M.W. Finnis*, Acta Mater. **50**, 5171 (2002).
3. Shih-Ming Ho, Mater. Sci. Eng. **54**, 23 (1982).
4. *K. Kobayashi, H. Kuwajima, T. Masaki*, Solid State Ionics **3/4**, 489 (1981).
5. *K. Tsukuma, Y. Kubota, and T. Tsukidate*, in: Advances in ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer (eds.), The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1984), p. 382.
6. *M. Watanabe, S. Iio, I. Fukuura*, in: Advances in ceramics, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer (eds.), The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1984), p. 391–398.
7. *T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, and M. Shimada*, Vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer (eds.), The American Ceramic Society, Columbus, Ohio (1984), p. 501.
8. *T. Masaki*, J. High Technol. Ceram. **2**, 85 (1986).
9. *F.F. Lange, G.L. Dunlop, B.I. Davis*, J. Am. Ceram. Soc. **69**, 237 (1986).
10. *H. Schubert, G. Petzow*, in: Advances in ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III, S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida (eds.), The American Ceramic Society, Westerville, Ohio (1988), p. 21–28.
11. *T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo, and M. Shimada*, in: Advances in ceramics, Vol. 24, Science and Technology of Zirconia III, S. Somiya, N. Yamamoto, H. Yanagida (eds.), The American Ceramic Society, Westerville, Ohio (1988), p. 28–38.

12. *Xin Guo*, Chem. Mater. **16**, 3988 (2004).
13. *J. Chevalier*, Biomaterials **27**, 535 (2006).
14. *M. de Ridder, R. van Welzenis, A.D. van der Gon, H. Brongersma, S. Wulff, W.-F. Chu, W. Weppner*, J. Appl. Phys. **92**, 3056 (2002).
15. *S. Deville, G. Guenin, J. Chevalier*, Acta Mater. **52**, 5697 (2004).
16. *Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, Н.В. Токий, Н.П. Пилипенко, А.С. Дорошкевич, И.К. Носолев*, Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии **2**, 609 (2004).
17. *R.W. James*, Optical principles of the diffraction of X-rays, Cornell University Press, Ithaca, NY (1948).
18. *R.C. Garvie, P.S. Nicholson*, J. Am. Ceram. Soc. **55**, 303 (1972).
19. *Г. Шиммель*, Методика электронной микроскопии, Мир, Москва (1972).
20. *Do-Hyeong Kim, Chong Hee Kim*, J. Am. Ceram. Soc. **31**, 716 (1992).
21. *Do-Hyeong Kim, Chong Hee Kim*, J. Am. Ceram. Soc. **76**, 1877 (1993).
22. *H. Zhang, B.S. Mitchell*, J. Mater. Res. **15**, 1000 (2000).
23. *А.Н. Колмогоров*, Изв. АН СССР **3**, 355 (1937).
24. *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **8**, 212 (1940).
25. *M. Avrami*, J. Chem. Phys. **9**, 177 (1941).
26. *W. Johnson and R. Mehl*, AIME **135**, 416 (1939).
27. *J.W. Christian*, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon Press, Oxford (1965).
28. *Ezzat S. Elshazly, M. El-Sayed Ali, S.M. El-Hout*, J. Mater. Sci. Technol. **24**, 873 (2008).
29. *S. Ranganathan, M. Heimendal*, J. Mat. Sci. **16**, 2401 (1981).

F.I. Glazunov, G.K. Volkov, T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko, V.A. Glazunova

PHASE STABILITY OF THE CERAMICS BASED ON THE NANOPOWDERS OF ZrO_2 –3 mol% Y_2O_3 COMPACTED UNDER HIGH HYDROSTATIC PRESSURE

The kinetics of tetragonal-monoclinic transformation in ceramics obtained from the nanopowders of ZrO_2 –3 mol% Y_2O_3 in a water steam at 140°C and atmospheric pressure conditions was studied. Nanopowders of ZrO_2 –3 mol% Y_2O_3 were synthesized by coprecipitation technique of hydroxides of zirconium and yttrium from salt solutions. Two kinds of the precursors: zirconium oxynitrate and oxychloride were used. The nanopowders were consolidated under high hydrostatic pressure of 500 MPa and sintered at 1350–1550°C. The results analyzed by Kolmogorov–Mehl–Johnson theory shown that the content of monoclinic phase depended on the time of hydrothermal treatment. Possible mechanisms of nucleation and growth of the monoclinic phase in the process of degradation were discussed. It was established that in the ceramics samples sintered at 1350°C and aged 70 h under hydrothermal conditions, only 10% monoclinic phase was detected. It was found that the ceramics obtained from zirconium oxynitrate was more resistant to hydrothermal degradation than the ceramics obtained from zirconium oxychloride.

Keywords: zirconia, ceramic, tetragonal-monoclinic transformation, low-temperature phase degradation

Fig. 1. TEM images of the ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 nanopowders made of zirconium oxynitrate calcined at the temperatures of 500 (a) and 700°C (б)

Fig. 2. TEM images of fracture surface of the ZrO_2 -3 mol% Y_2O_3 ceramics sintered at 1450°C from the nanopowders obtained from zirconium oxynitrate (a) and zirconium oxychloride (б)

Fig. 3. Dependence of the amount of the M-phase in the zirconia ceramics on hydrothermal exposure for different types of precursors and sintering temperatures for nanopowders calcined at 500 (a) and 700°C (б)

Fig. 4. Dependence of the amount of M-phase in the zirconia ceramics for different types of precursors and sintering temperatures in the units of $\ln(\ln(1/(1 - X_m)))$ vs $\ln t$ coordinates for calcination temperatures 500 (a) and 700°C (б)

Fig. 5. SEM images of the fractured ceramics sintered at 1350°C from nanopowders obtained from zirconium oxynitrate (a) and those sintered at 1550°C from nanopowders obtained from zirconium oxychloride (б)