

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ НАНОВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА КИНЕТИКУ SPS-СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

*О.С. ТОЛКАЧЁВ, Т.Р. АЛИШИН, В.Д. ПАЙГИН, Д.А. МИХЕЕВ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: alishin.95@mail.ru

Стабилизированный иттрием тетрагональный поликристаллический диоксид циркония (Y-TZP) благодаря уникальным механическим свойствам и биологической инертности находит широкое применение в медицине [1]. Недостатком этого материала является его склонность к низкотемпературному разложению (LTD) в присутствии влаги. LTD сопровождается переходом тетрагональной фазы  $ZrO_2$  в моноклинную. Фазовый переход наблюдается в довольно узком, но важном интервале температур: от комнатной температуры до 400 °С и приводит к снижению прочностных характеристик материала [1]. Известно, что снижение температуры спекания положительно влияет на стойкость к LTD [2]. Повышению стойкости к LTD также способствует сегрегация ионов  $Al^{3+}$  на границах зерен Y-TZP[3], [4]. Снижение температуры спекания возможно в условиях внешнего энергетического воздействия при процессах консолидации. К таковым можно отнести высокоэнергетический метод консолидации – искровое плазменное спекание (SPS).

Цель настоящей работы – изучение влияния метастабильных нановолокон  $Al_2O_3$  на кинетику SPS-спекания Y-TZP.

Исходным материалом для изготовления керамической матрицы служил наноразмерный порошок  $ZrO_2 + 3$  мол. %  $Y_2O_3$  с удельной поверхностью  $S_{уд}=7$  м<sup>2</sup>/г (порошок марки TZ-3YS, Tosoh). Наполнителем являлся нановолокнистый  $Al_2O_3$ ,  $S_{уд}=90$  м<sup>2</sup>/г, полученный методом жидкофазного каталитического окисления алюминия молекулярным кислородом при температуре 820 °С (Fibrall, OCSiAl). Из исходных компонентов с использованием ультразвукового диспергирования мощностью 1,4 кВт в среде этилового спирта подготовили смесь с содержанием нановолокон  $Al_2O_3$  1 % об.

Температурную консолидацию порошковых материалов осуществляли методом SPS на установке Dr. Sinter Lab SPS-515 с изотермическими периодами в течении 10 мин. в интервале температур 1050 °С - 1250 °С с шагом 50 °С, рисунок 1а. Скорость нагрева составляла 50 °С/мин., давление 40 МПа. Скважность импульсов 3:1, длительность 3,6 мс.

Для феноменологического описания процесса спекания, основанного на закономерности – независимости относительного сокращения объема пор от начальной плотности порошкового тела, было использовано уравнение, предложенное В.А. Ивенсом [5]:

$$V = V_n(qm\tau + 1)^{-1/m}$$

где  $V$  – объем пор в текущий момент времени,  $V_n$  – объем пор в начале изотермической выдержки,  $\tau$  – продолжительность изотермической выдержки,  $q$  и  $m$  – постоянные, зависящие от температуры спекания и свойств порошка.

Кажущиеся значения энергии активации течения  $E_b$  и энергии активации устранения несовершенств  $E_a$ , а также значения константы порошкового материала  $a/b$  и кинетической характеристики концентрации несовершенств  $aN$  определяли в соответствии с формулами, приведенными в [5], [6]. Для более точного расчета  $a/b$  и  $\Delta E = E_b - E_a$  использовали значения линейной зависимости  $\lg m - 1/T$  по нескольким значениям  $m$  при разных  $T$ . Для расчёта  $E_b$ , скорость сокращения объема пор приводили к 1 см<sup>3</sup>, поскольку в период перехода от одной температуры к другой происходило некоторое изменение объема. Величину  $aN$  определяли исходя из постоянных  $q$  и  $m$  для соответствующего изотермического периода. В настоящей работе для  $aN$  приняли размерность с<sup>-1</sup>.

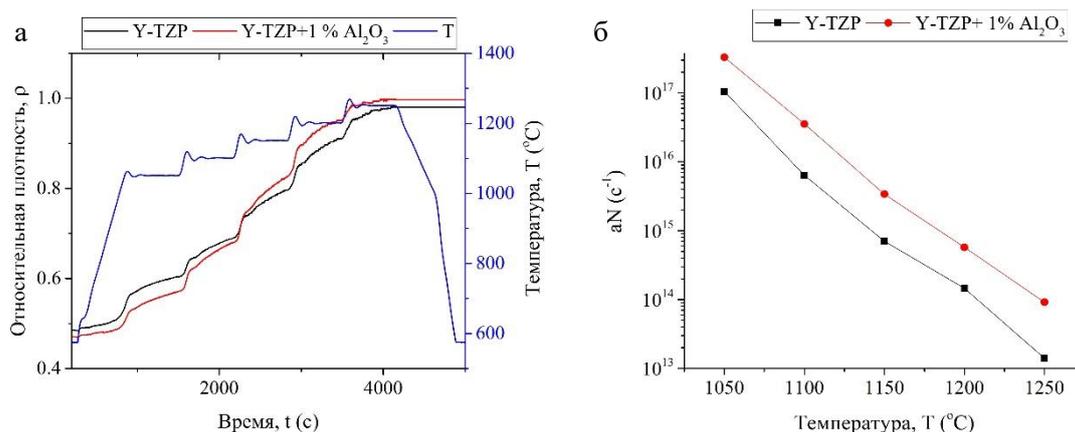


Рисунок 1 – а) зависимость относительной плотности от условий SPS; б) концентрации несовершенств aN в начальный момент изотермического периода

Использование нановолокон Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует увеличению энергии активации объемного течения на 8 %, а энергии активации аннигиляции несовершенств на 4 % (таблица 1). Этот эффект приводит к менее интенсивному росту плотности в начальный момент спекания, рисунок 1а. Последующий рост температуры сопровождается интенсификацией уплотнения Y-TZP + 1 % об. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относительно исходного состава.

Таблица 1 – Константы порошка Y-TZP+1 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y-TZP

Материал	E <sub>b</sub> , кДж/моль	E <sub>a</sub> , кДж/моль	a/b
Y-TZP+1 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	534	392	6.5E-07
Y-TZP	494	377	1.4E-05

Интенсификация процесса спекания обусловлена увеличенным значением кинетической характеристики концентрации несовершенств aN, рисунок 1б. Но преимущественный вклад в интенсификацию процесса спекания вносит уменьшение значения константы порошкового материала a/b. Нановолокна Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствуют росту градиента капиллярных давлений, что отражается в возрастании константы b, а отношение a/b в свою очередь уменьшается.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00763 мол\_а.*

#### Список литературы

1. Ramesh S., Sara Lee K.Y., Tan C.Y. A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics // Ceram. Int. Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., 2018. Vol. 44, № 17. P. 20620–20634.
2. Chintapalli R. et al. Stability of nanocrystalline spark plasma sintered 3Y-TZP // Materials (Basel). 2010. Vol. 3, № 2. P. 800–814.
3. Matsui K., Yoshida H., Ikuhara Y. Nanocrystalline, ultra-degradation-resistant zirconia: Its grain boundary nanostructure and nanochemistry // Sci. Rep. 2014. Vol. 4.
4. Wu Z.K. et al. Low temperature degradation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped 3Y-TZP sintered at various temperatures // Ceram. Int. Elsevier, 2013. Vol. 39, № 6. P. 7199–7204.
5. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. Москва: Металлургия, 1985. 247 р.
6. Ивенсен В.А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. Металлургия, 1971. 272 р.