

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 $S_{уд}=7$ м²/г (порошок марки TZ-3YS, Tosoh). Наполнителем являлся нановолокнистый Al_2O_3 , $S_{уд}=90$ м²/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, τ – 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 см³, 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⁻¹.

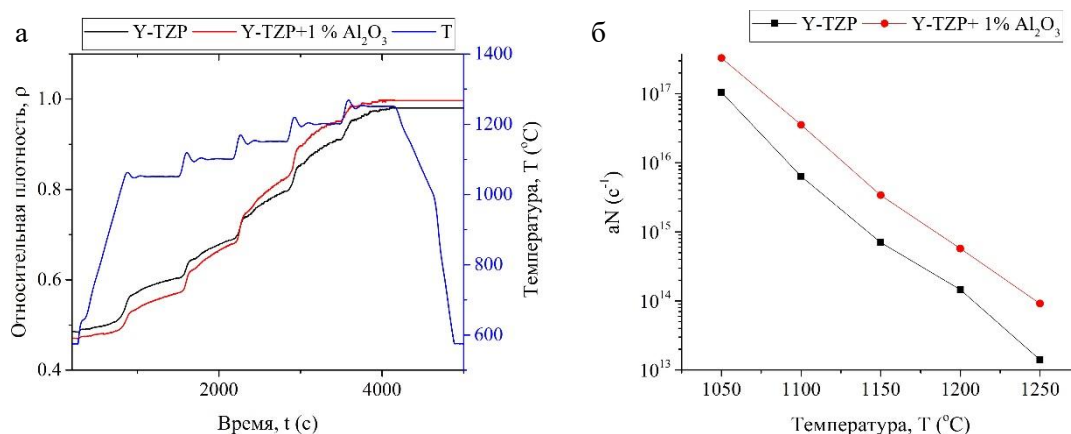


Рисунок 1 – а) зависимость относительной плотности от условий SPS; б) концентрации несовершенств aN в начальный момент изотермического периода

Использование нановолокон Al₂O₃ 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. Al₂O₃ относительно исходного состава.

Таблица 1 – Константы порошка Y-TZP+1 % Al₂O₃ и Y-TZP

Материал	E _b , кДж/моль	E _a , кДж/моль	a/b
Y-TZP+1 % Al ₂ O ₃	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 Al₂O₃ 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 Al₂O₃-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.