

УДК 666.3

**ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА
УПЛОТНЕНИЕ Y-TZP КЕРАМИКИ**А.Н. Мусаев, О.С. Толкачев, Х. Си

Научный руководитель: д.т.н. О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: m17-r3@mail.ru**INFLUENCE OF SPARK PLASMA PRE-SINTERING ON DENITRIFICATION OF Y-TZP
CERAMICS**A.N. Musaev, O.S. Tolkachev, H. Xi

Scientific Supervisor: Dr. O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: m17-r3@mail.ru

Abstract. *In this work, samples of commercial TZ-3YSB-E powder, sintered by a two-stage method, have been investigated. SPS was carried out at 950, 1000 °C for 1 min. Subsequent sintering was carried out at 1400 °C for 0, 2, and 6 h. The best compaction results were achieved at a temperature of 1000 °C, with isothermal holding for compaction up to 99% in 2 hours, which is 7 times faster than for one-stage sample.*

Введение. Широкое распространение в качестве материала для дентальных имплантатов и эндопротезов получил диоксид циркония. Диоксид циркония обладает необходимой биоинертностью, а также превосходными механическими характеристиками – прочность на изгиб достигает 1,2 ГПа [1]. Высокая прочность обусловлена эффектом трансформационного упрочнения, которым обладает стабилизированный тетрагональный диоксид циркония [2]. Тетрагональная фаза диоксида циркония может быть получена путем введения стабилизаторов – оксидов редкоземельных металлов. Широкое распространение получил состав с ZrO_2 в композиции с 3 моль. % Y_2O_3 . В научных статьях распространено сокращенное название этого материала – Y-TZP (yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline – стабилизированный оксидом иттрия тетрагональный поликристаллический диоксид циркония).

Однако, Y-TZP присуща самопроизвольная трансформация тетрагональной фазы в моноклинную, наиболее интенсивно протекающая во влажной среде и при повышенной температуре. Самопроизвольная трансформация приводит к деградации и охрупчиванию керамики. Ученые выделяют несколько факторов, влияющих на стойкость к деградации Y-TZP. Среди них температура спекания, размер зерна, степень тетрагональности, примеси на границах зерен [2–4]. Использование скоростных методов консолидации, как SPS (Spark Plasma Sintering – искровое плазменное спекание), позволяет получить стойкую к деградации керамику с минимальным размером зерна [5]. А одним из немногочисленных недостатком SPS является трудность получения изделий сложной формы.

Изготовить изделие сложной формы из Y-TZP можно проведя предварительное спекание спрессованной заготовки. Предварительное спекание проводится с целью придания прочности заготовке,

необходимой для последующей фрезерной обработки. После фрезерования проводится окончательное спекание и изделие приобретает необходимую плотность и прочность.

Целью настоящего исследования является изучение влияния предварительного искрового плазменного спекания на кинетику последующего изотермического уплотнения.

Экспериментальная часть. В качестве материала исследований использовали коммерческий порошок марки TZ-3YSB-E (Tosoh). Искровое плазменное спекание (ИПС) проводили в вакууме на установке SPS 515S (SPS Syntex) в цилиндрической графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 14 мм. Для удаления органической связки исходный порошок перед ИПС отжигали на воздухе при 600 °С в течение 2 ч. Масса навески составляла 3 г. Давление прессования 75 МПа. ИПС проводили при температурах 950 и 1000 °С. Скорость нагрева и охлаждения составляла 100 °С/мин. При нагреве, за 50 °С до заданной температуры спекания скорость нагрева снижали до 50 °С/мин, а за 3 °С до 3°С/мин. Изотермическая выдержка составляла 1 мин. Для сопоставления были изготовлены образцы по схеме одноосного одностороннего прессования в стальной цилиндрической пресс-форме диаметром 14 мм при давлении 75 МПа. Масса навески составляла 2 г. Последующее спекание всех образцов проводили в высокотемпературной лабораторной печи ЛНТ 08/18 (Nabertherm) при 1400 °С с выдержкой 0, 2 и 6 ч. Скорость нагрева до 1100 °С составляла 200 °С/ч, от 1100 °С до 1400 °С – 100 °С/ч. Для того, чтобы получить наиболее достоверные значения плотности образца в заданный момент изотермической выдержки и минимизировать уплотнение при охлаждении печи, нагреватели отключали.

Плотность прессовок и предварительно спеченных образцов определяли на основании измерений микрометром и аналитическими весами. За теоретическое значение плотности Y-TZP принимали 6,1 г/см³. При расчете относительной плотности прессовок была проведена коррекция массы на величину содержания в порошке органической связки (3 %). Для расчета плотности образцов после спекания при 1400 °С использовали результаты гидростатического взвешивания в дистиллированной воде.

Для расчёта длительности изотермического спекания при температуре 1400 °С, необходимой для достижения 99 % плотности керамики, использовали уравнение, предложенное В.А. Ивенсеном [6]:

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

где V – относительный объем пор в текущий момент времени, V_n – относительный объем пор в начале изотермической выдержки, τ – продолжительность изотермической выдержки, q и m – постоянные, зависящие от температуры спекания и свойств порошка. Коэффициент m в уравнении отражает интенсивность снижения скорости сокращения объема пор, а коэффициент q соответствует значению скорости относительного сокращения объема пор в момент начала изотермической выдержки [6].

Результаты. Проведенные эксперименты показывают, что относительная плотность образцов после одноосного одностороннего прессования в стальной цилиндрической пресс-форме при давлении 75 МПа равна 0,43. После ИПС при 950 и 1000 °С относительная плотность равна 0,53 и 0,56, соответственно. Относительная плотность спрессованных образцов после предварительного свободного спекания на воздухе 1200 °С равна 0,56.

Таблица 1

Температура предварительного спекания (T), относительная плотность ρ после предварительного спекания; относительная плотность ρ_0 в момент начала изотермической выдержки, значения констант m , q и выдержки τ до $\rho = 0,99$ при $T = 1400$ °С

T , °С	ρ	ρ_0	m	q	τ , ч
-	0,43	0,916	2,083	2,950	14
950	0,53	0,943	0,502	0,951	3
1000	0,56	0,972	0,003	0,520	2
1200*	0,56	0,923	1,874	2,650	9

1200* – предварительное свободное спекание на воздухе при 1200 °С в течении 1 ч, скорость изменения температуры 200 °С/ч.

В таблице 1 также представлены результаты кинетики изотермического спекания при 1400 °С. Скорость сокращения объема пор в момент начала изотермической выдержки q максимальна у образца без предварительного спекания. При этом предварительное спекание приводит к увеличению ρ_0 в момент начала изотермической выдержки и снижению интенсивности снижения скорости сокращения объема пор m . Эти эффекты приводят к уменьшению изотермической выдержки при 1400 °С до $\rho = 0,99$. Для свободного предварительного спекания при 1200 °С необходимая выдержка при 1400 °С составляет 9 ч., а при предварительном ИПС при 950 и 1000 °С – 3 и 2 ч., соответственно.

Заключение. Предварительное искровое плазменное спекание значительно влияет на кинетику последующего уплотнения при 1400 °С, снижая продолжительность изотермической выдержки в 7 раз относительно одноэтапного свободного спекания и в 4,5 раза, относительно свободного двухэтапного.

Работа выполнена на базе «Нано-Центра» Томского политехнического университета по теме Госзадания «Наука» FSWW-2020-0014 (5.0017.ГЗБ.2020). Авторы выражают благодарность Алишину Тимофею Руслановичу и Пайгину Владимиру Денисовичу за проведение экспериментов по искровому плазменному спеканию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chevalier J., Gremillard L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – V. 29, № 7. – P. 1245-1255.
2. Pereira G.K.R. et al. Low-temperature degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2016. – V. 55. – P. 151–163.
3. Chevalier J., Gremillard L., Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants // Annual Review of Materials Research. – 2007. V. 37 (1). – P. 1-32.
4. Tolkachev O.S. et al. Assessment of the hydrothermal resistance of y-tzp ceramics by the degree of tetragonality of major phases // Lett. Mater. – 2020. – V. 10, № 4. – P. 416–421.
5. Liu C. et al. Microstructural refinement in spark plasma sintering 3Y-TZP nanoceramics // J. Eur. Ceram. Soc. – 2016. – V. 36, № 10. – P. 2565-2571.
6. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. – Москва: Металлургия, 1985. – 247 с.