

УДК 666.3

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ УПЛОТНЕНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ATZ

К. Янь, А.Н. Мусаев, Х. Си

Научный руководитель: О.С. Толкачев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: keyuyan26@gmail.com

ISOTHERMAL DENSIFICATION OF PRE-SINTERED ATZ SAMPLES

K. Yan, A.N. Musaev, H. Xi

Scientific Supervisor: O.S. Tolkachev

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

E-mail: keyuyan26@gmail.com

***Abstract.** In this work, samples of commercial TZ-3YS20AB powder, sintered by a two-stage method, have been investigated. SPS was carried out at 1100 °C for 1 min. Subsequent pressureless sintering was carried out at 1500 °C for 0, 2, and 6 h. Spark plasma pre-sintering reduced duration of isothermal holding by 55 times relative to one-stage pressureless sintering.*

Введение. Керамика из ZrO_2 используется для изготовления различных изделий широкого назначения. Предел прочности на изгиб данной керамики достигает 1,2 ГПа. Благодаря высокой износостойкости и твердости из ZrO_2 изготавливаются керамические подшипники и режущий инструмент. Низкая теплопроводность ZrO_2 и огнеупорность позволяет использовать его в качестве материала для теплобарьерных покрытий в реактивных двигателях. Благодаря биосовместимости ZrO_2 используется в качестве материала для дентальных имплантатов и эндопротезов [1–3].

Высокие механические характеристики обусловлены эффектом трансформационного упрочнения, которым обладает стабилизированный оксидом иттрия тетрагональный поликристаллический диоксид циркония (Y-TZP, yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline). Однако, Y-TZP присуща самопроизвольная трансформация тетрагональной фазы в моноклинную, наиболее интенсивно протекающая во влажной среде и при повышенной температуре. Этот эффект приводит к деградации и охрупчиванию керамики [1, 4]. В меньшей мере этот недостаток наблюдается при добавлении в данную керамику Al_2O_3 . Добавка 20 масс. % оксида алюминия приводит к упрочнению керамики на 60 % - предел прочности на изгиб достигает 2 ГПа (ATZ, Alumina Toughened Zirconia). Производитель порошка Tosoh отмечает, что ATZ достигает предела прочности на изгиб 2 ГПа после горячего изостатического прессования. Альтернативным способом изготовления керамики на основе ATZ является искровое плазменное спекание (ИПС, SPS, Spark Plasma Sintering). ИПС позволяет получить высокоплотную керамику с минимальным размером зерна. К недостаткам ИПС можно отнести сложность получения изделий сложной формы.

Изготовить изделие сложной формы из ATZ 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 предварительных свободного и искрового плазменного спекания на кинетику последующего изотермического уплотнения АТЗ.

Экспериментальная часть. В качестве материала исследований использовали коммерческий порошок марки TZ-3YS20AB (Tosoh). Для удаления органической связки исходный порошок перед ИПС отжигали на воздухе при 600 °С в течении 2 ч. ИПС проводили в вакууме на установке SPS 515S (SPS Syntex) в цилиндрической графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 14 мм. Масса навески составляла 3 г., температура ИПС - 1100 °С, давление прессования - 75 МПа. Скорость нагревания и охлаждения составляла 100 °С/мин. При нагреве, за 50 °С до заданной температуры спекания скорость нагревания снижали до 50 °С/мин, а за 3 °С до 3°С/мин. Изотермическая выдержка составляла 1 мин. По схеме одноосного одностороннего прессования были изготовлены образцы в стальной цилиндрической пресс-форме диаметром 14 мм при давлении 75 МПа. Масса навески составляла 2 г. Предварительно свободное спекание на воздухе спрессованных образцов проводили LHT 08/18 (Nabertherm) при 1100 °С с выдержкой 1 ч., скорость изменения температуры 200 °С/ч. Окончательное свободное спекание на воздухе всех образцов проводили при 1500 °С с выдержкой 0, 2 и 6 ч. Скорость нагревания до 1100 °С составляла 200 °С/ч, от 1100 °С до 1500 °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 АТЗ принимали 5,5 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 1500 °С использовали результаты гидростатического взвешивания в дистиллированной воде.

Для расчёта длительности изотермического спекания при температуре 1500 °С, необходимой для достижения 99 % плотности керамики, использовали уравнение, предложенное В.А. Ивенсеном [5]:

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

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 [5].

Результаты. Относительная плотность образцов после одноосного одностороннего прессования в стальной цилиндрической пресс-форме при давлении 75 МПа равна 0,47. Относительная плотность спрессованных образцов после предварительного свободного спекания на воздухе при 1100 °С равна 0,49. После ИПС при 1100 °С относительная плотность равна 0,61.

Таблица 1

Температура предварительного спекания (T), относительная плотность ρ после предварительного спекания; относительная плотность ρ_0 в момент начала изотермической выдержки, значения констант q и m ; значение выдержки τ до $\rho = 0,99$ при $T = 1500$ °С

| T , °С | ρ | ρ_0 | q | m | τ , ч |
|----------|--------|----------|-------|-------|------------|
| - | 0,47 | 0,944 | 14396 | 9,609 | 110 |
| 1100* | 0,49 | 0,946 | 256 | 6,044 | 16 |
| 1100 | 0,61 | 0,971 | 1,22 | 1,16 | 2 |

1100* – предварительное свободное спекание на воздухе при 1100 °С в течении 1 ч, скорость изменения температуры 200 °С/ч.

В таблице 1 также представлены результаты кинетики изотермического спекания при 1500 °С. Скорость сокращения скорость сокращения объёма пор в момент начала изотермической выдержки q максимальна у образца без предварительного спекания. Предварительное спекание приводит к увеличению ρ_0 в момент начала изотермической выдержки и уменьшению коэффициента m , характеризующего интенсивность снижения скорости сокращения объёма пор. Увеличение ρ_0 и уменьшение коэффициента m приводит к интенсификации уплотнения при 1500 °С. Значение выдержки τ до $\rho = 0,99$ при $T = 1500$ °С для исходной прессовки составляет 110 ч, для свободного предварительного спекания при 1100 °С – 16 ч., а при предварительном ИПС при 1100 °С – 2 ч.

Заключение. Предварительного искровое плазменное спекание значительно влияет на кинетику последующего уплотнения при 1500 °С, снижая продолжительность изотермической выдержки в 55 раз относительно одноэтапного свободного спекания и в 8 раза, относительно двухэтапного.

Работа выполнена на базе «Нано-Центра» Томского политехнического университета по теме Госздания «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. 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. Sequeira S. et al. Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants // Ceram. Int. Elsevier. – 2017. – Vol. 43, № 1. – P. 693–703.
3. Vasylykiv O., Sakka Y., Skorokhod V. High-Toughness Tetragonal Zirconia/Alumina Nano-Ceramics // Key Eng. Mater. – 2006. – Vol. 317–318. – P. 615–618.
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. – Vol. 10, № 4. – P. 416–421.
5. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. – М. : Металлургия, 1985. – 247 с.