

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НИОБАТА НАТРИЯ НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА ДИОКСИДЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

В. В. Смирнов\*, С. В. Смирнов, Т. О. Оболкина, М. А. Гольдберг, О. С. Антонова,  
член-корреспондент РАН С. М. Баринов

Поступило 01.11.2018 г.

Проведено исследование спекания, микроструктур и фазового состава диоксидциркониевой керамики, содержащей добавку ниобата натрия. Показано, что использование добавки способствует снижению температуры спекания до 1400 °С. Полученные материалы характеризуются высоким содержанием тетрагональной фазы, мелкокристаллической структурой и высокой прочностью до 440 МПа при изгибе. Разработанные низкотемпературные материалы могут найти применение в стоматологии в качестве керамических коронок.

*Ключевые слова:* диоксид циркония, керамика, спекание, ниобат натрия.

**DOI:** <https://doi.org/10.31857/S0869-5652486157-60>

Получить прочные материалы на основе диоксида циркония можно за счёт применения активных к спеканию нанодисперсных порошков и добавок, интенсифицирующих процесс спекания. При этом необходимо, чтобы диоксид циркония находился в тетрагональной модификации (*t*-ZrO<sub>2</sub>), обладающей высокой прочностью и трещиностойкостью вследствие присущего ему эффекта трансформационного упрочнения. Получение *t*-ZrO<sub>2</sub> достигается введением специальных стабилизирующих тетрагональную фазу добавок, к которым относятся оксиды щёлочноземельных двухвалентных металлов Са, Mg, Ва, и некоторые оксиды редкоземельных металлов, в основном Y, Yb и Се [1].

В последнее время появились исследования, направленные на введение многокомпонентных добавок различного действия. Например, вместе с добавками-стабилизаторами используются оксидные добавки, понижающие температуру спекания [2–4].

Действие таких добавок основано на внедрении в решётку ZrO<sub>2</sub> катионов отличной валентности или катионов с большим или меньшим радиусом (Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Li<sup>+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>4+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup>) по сравнению с катионом Zr<sup>4+</sup>. В результате воздействия таких добавок в решётке кристаллического ма-

териала появляются многочисленные дефекты, способствующие интенсификации спекания. Это позволяет снизить температуру спекания на 100–200 до 1450–1500 °С [5]. Другой эффективный способ — это спекание за счёт использования добавок, образующих низкотемпературные расплавы, что может способствовать существенному снижению температуры спекания (жидкофазный механизм спекания) и формированию мелкокристаллической структуры [6].

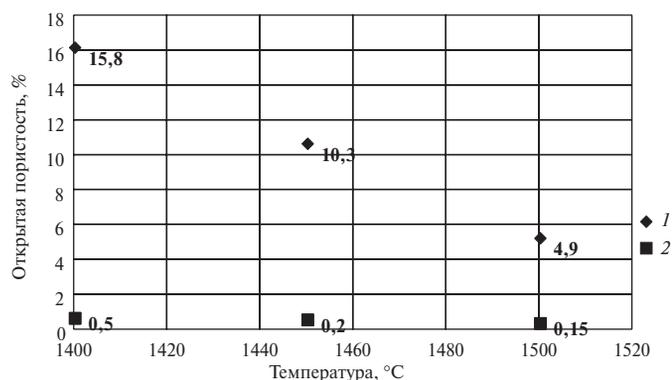
Целью настоящей работы является исследование добавки ниобата натрия NaNbO<sub>3</sub>, образующей расплав при 1425 °С [7], на спекание, микроструктуру, фазовый состав керамических материалов на основе диоксида циркония, содержащих 9 мол.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Такой подход является оригинальным, сведений о применении NaNbO<sub>3</sub> в качестве спекающей добавки для материалов ZrO<sub>2</sub> в литературе не представлено.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанодисперсные порошки ZrO<sub>2</sub> получали методом химического осаждения из растворов солей. Использовали водные растворы хлоридов ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, которые добавляли в водный 9%-й раствор аммиака. Согласно диаграмме состояния ZrO<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, введение в диоксид циркония оксида ниобия способствует образованию моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub> (*m*-ZrO<sub>2</sub>) [8]. Для предотвращения формирования *m*-ZrO<sub>2</sub> было увеличено количество стабилизирующей добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 9 мол.%, по срав-

Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова Российской Академии наук,  
Москва

\*E-mail: smirnov2007@mail.ru

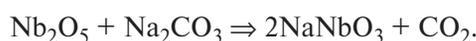


**Рис. 1.** Открытая пористость образцов в зависимости от температуры спекания: 1 — материал без добавки; 2 — с добавкой  $\text{NaNbO}_3$ .

нению с классическими составами для чистого без добавок  $\text{ZrO}_2$ , содержащих  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в количестве 2–4 мол.% [1, 9].

После синтеза порошки прокаливали при температуре  $650^\circ\text{C}$ .

Синтез добавки проводили при температуре  $900$ – $1000^\circ\text{C}$  в соответствии с реакцией



Синтезированную добавку измельчали и затем смешивали в количестве 5 мас.% с керамическим порошком. Смешение проводили в планетарной мельнице диоксидциркониевыми шарами. Формование образцов проводили в металлической пресс-форме при давлении 100 МПа методом одноосного прессования. Затем образцы обжигали в печи с хромит лантановыми нагревателями в воздушной атмосфере при температуре  $1400$ ,  $1450$  и  $1500^\circ\text{C}$ .

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа (“Shumadzu”) с использова-

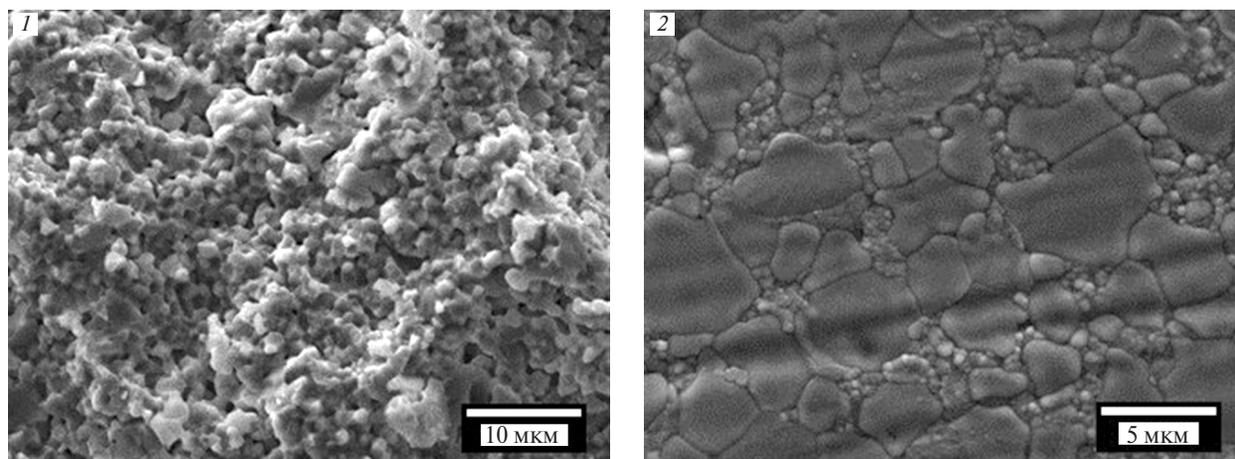
нием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ (“Tristar micrometics”). Измерение прочности при изгибе проводили с использованием разрывной машины Instron 3382. Пористость исследовали в соответствии с ГОСТ 2409–2014. Микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, “Tescan Vega II”).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза были получены нанодисперсные порошки с высокой удельной поверхностью  $55 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Исследование пористости спечённых образцов показали, что “чистые” без добавки образцы имели остаточную открытую пористость (рис. 1) при низких температурах спекания:  $1400^\circ\text{C}$  — 15,8%,  $1450^\circ\text{C}$  — 10,3% и  $1500^\circ\text{C}$  — 4,9%. Образцы, содержащие добавку  $\text{NaNbO}_3$ , получались практически беспористыми:  $1400^\circ\text{C}$  — 0,5%,  $1450^\circ\text{C}$  — 0,2%,  $1500^\circ\text{C}$  — 0,15%. Интенсификация спекания при низких температурах была достигнута в результате действия добавки  $\text{NaNbO}_3$ , образующей низкотемпературный расплав. В результате окончательный процесс спекания проходит при более низких температурах, что позволяет получить плотные структуры уже при  $1400^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 приведено сравнение структур материалов, спечённых при  $1500^\circ\text{C}$ . Видно, что материал без добавки имеет структуру более однородную, со средним размером кристаллов около 2 мкм, кристаллы имеют чёткую огранку, характерную для кристаллов  $\text{ZrO}_2$ . При этом можно наблюдать отдельные поры размером от 0,5 до 2 мкм. При введении добавки в структуре материала поры отсутствуют, размер зёрен неоднородный: присутствуют как мел-



**Рис. 2.** Микроструктура керамики после спекания при  $1500^\circ\text{C}$ : 1 — материал без добавки и 2 — с добавкой  $\text{NaNbO}_3$ .

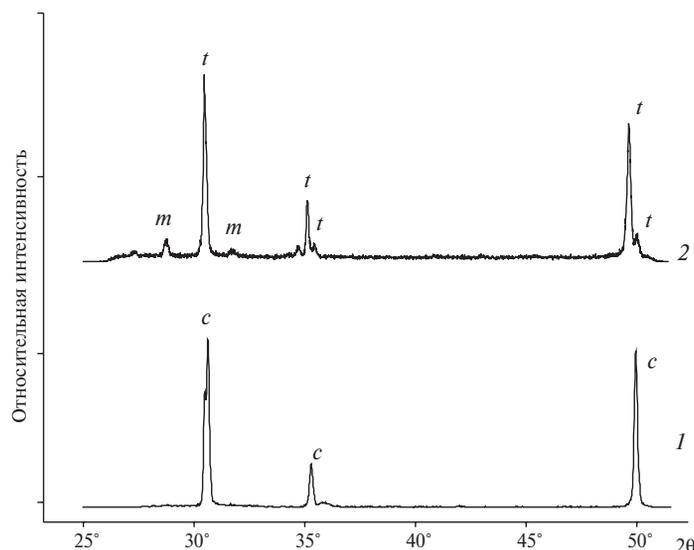


Рис. 3. Влияние добавки на фазовый состав керамического материала: *c* — кубическая фаза; *t* — тетрагональная фаза. 1 — материал без добавки; 2 — с добавкой.

кие — размером около 0,5 мкм, так и крупные — размером 2–5 мкм. Зёрна не имеют выраженной граничности, их форма неправильная, с округлёнными гранями. Причина неоднородности структуры, по-видимому, связана с неравномерным распределением добавки, способствующей не только снижению температуры спекания, но и росту кристаллов.

Согласно результатам РФА (рис. 3), композиционные материалы без добавок при температурах спекания 1400–1500 °С состояли полностью из  $ZrO_2$  кубической модификации. Материал, содержащий добавку, состоял преимущественно из  $t-ZrO_2$ , а также содержал до 5–10 мас.%  $m-ZrO_2$ . Переход от кубической в тетрагональную модификацию можно объяснить частичным растворением кристаллов  $ZrO_2$  в жидкой фазе (перекристаллизацией через жидкую фазу) с последующей их кристаллизацией (жидкофазное спекание). При этом часть стабилизирующей добавки оксида иттрия остаётся в расплаве добавки, что приводит впоследствии к дестабилизации кубической фазы. Это приводит к образованию кристаллов  $t-ZrO_2$ , обеднённых  $Y_2O_3$  по сравнению с кристаллами  $c-ZrO_2$  (материал без добавки).

Наибольшая прочность была получена при температуре спекания 1400 °С и достигала величины 440 МПа (рис. 4), что почти в 3 раза выше по сравнению с материалами, не содержащими добавку. Высокая прочность при низкой температуре спекания была следствием высокого содержания прочной тетрагональной фазы, низкой пористости и наименьшего размера кристаллов — не более 1 мкм.

Таким образом, в результате проведения работы были получены прочные до 440 МПа при изгибе материалы на основе  $ZrO_2$ , содержащие 9 мол.% оксида иттрия, спекающиеся на низкую температуру (1400 °С). Это было достигнуто в результате применения ультрадисперсных активных к спеканию порошков и добавки  $NaNbO_3$  в количестве 5 мас.%, образующей низкотемпературный расплав.

Разработанный материал может найти применение в стоматологии в качестве керамических коронок. Это позволит упростить технологию изготовления и снизить себестоимость конечного продукта вследствие возможности использования менее дорогого печного оборудования с более низкой температурой термообработки.

**Источник финансирования.** Синтез нанодисперсных порошков  $ZrO_2$ , получение и исследование

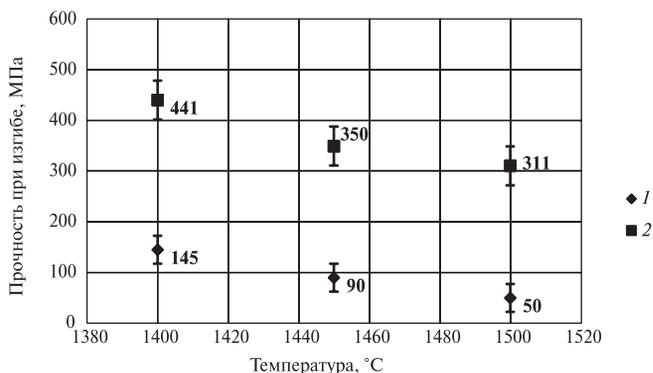


Рис. 4. Прочность образцов в зависимости от температуры спекания: 1 — материал без добавки; 2 — с добавкой  $NaNbO_3$ .

микроструктуры, фазового состава керамики на основе диоксида циркония было выполнено при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-29-11053 мк. Исследование спекания низкотемпературной керамики, содержащей ниобат натрия, выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента СП-3724.2018.4. Исследование пористости и механических свойств выполнено при поддержке гранта Президента МК-5661.2018.8

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беляков А.В., Власов А.С., Гузман И.Я., Лукин Е.С., Мосин Ю.М., Скидан Б.С. Учеб. пособие для вузов. М.: Стройматериалы, 2011. 496 с.
2. Hassan A.M., Naga S.M., Awaad M. Toughening and Strengthening of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Doped Zirconia/Alumina (ZTA) Composites // Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2015. V. 48. P. 338–345.
3. Singh P., et al. Influence of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additive on the Electrical Conductivity Of Calcia Stabilized Zirconia Solid Electrolyte // J. Eur. Ceramic Soc. 2015. V. 35. № 5. P. 1485–1493.
4. Flegler A.J., et al. Cubic Ytria Stabilized Zirconia Sintering Additive Impacts: A Comparative Study // Ceramics Int. 2014. V. 40. № 10. P. 16 323–16 335.
5. Smirnov V.V., Obolkina T.O., Krylov A.I., Smirnov S.V., Gol'dberg M.A., Antonova O.S., Barinov S.M. Agglomeration and Properties of Ceramics Based on Partially Stabilized Zirconium Dioxide Containing Oxides of Aluminum and Iron // Inorganic Materials: Appl. Res. 2018. V. 9. № 1. P. 121–124.
6. Смирнов В.В., Смирнов С.В., Крылов А.И., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Баринов С.М. Керамические конструкционные материалы с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония // Перспективные материалы. 2018. № 5. С. 60–65.
7. Irle E., Blachnik R., Gather B. The Phase Diagrams of Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and the Ternary System Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–Na<sub>2</sub>O–Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Thermochim. acta. 1991. V. 179. P. 157–169.
8. Magunov R.L., Sotulo V.S., Magunov I.R. Phase Ratios in ZrO<sub>2</sub> (HfO<sub>2</sub>)–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Systems // Zhurnal Neorganicheskoy Khimii. 1993. V. 38. № 2. P. 363–365.
9. Kelly J. R., Denry I. Stabilized Zirconia as a Structural Ceramic: an Overview // Dental Materials. 2008. V. 24. № 3. P. 289–298.

## THE INFLUENCE OF SODIUM NIOBATE ADDITION ON SINTERING AND PROPERTIES OF ZIRCONIA CERAMICS

V. V. Smirnov, S. V. Smirnov, T. O. Obolkina, M. A. Goldberg,  
O. S. Antonova, Corresponding Member of the RAS S. M. Barinov

*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

Received November 1, 2018

The study of sintering, microstructure and phase composition of zirconia ceramics containing the additive - sodium niobate. It is shown that the use of an additive helps to reduce the sintering temperature to 1,400 ° C. The obtained materials are characterized by a high content of the tetragonal phase, a fine-crystalline structure and high strength up to 440 MPa during bending. The developed low-temperature materials can be used in dentistry as ceramic crowns.

*Keywords:* zirconium dioxide, ceramics, sintering, sodium niobate.