УДК 666.3-127; 546.41

ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТА НАТРИЯ НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА ДИОКСИДЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

В. В. Смирнов*, С. В. Смирнов, Т. О. Оболкина, О. С. Антонова, М. А. Гольдберг, Д. Р. Хайрутдинова, О. А. Овчинникова, член-корреспондент РАН С. М. Баринов

Поступило 22.04.2019 г.

Установлены зависимости формирования микроструктуры и фазового состава керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония от температуры спекания и содержания спекающей добавки. Показано, что введение добавки, образующей низкотемпературный расплав на основе силиката натрия Na_2SiO_3 , приводит к снижению температуры спекания на 200 °С. В результате работы были получены плотные нанокристаллические материалы с размером кристаллов 100–200 нм, прочностью при изгибе до 600 МПа и температурой спекания 1200–1250 °С.

Ключевые слова: диоксид циркония, спекание, фазовый состав, микроструктура, механические свойства.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652488136-39>

Высокая прочность материалов на основе частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ) обусловлена формированием плотной однородной мелкокристаллической микроструктурой с размером кристаллов 0,2–0,6 мкм и содержанием тетрагональной фазы, претерпевающей полиморфное превращение в поле механических напряжений [1, 2]. Обычно ЧСЦ-керамику изготавливают спеканием при температурах 1650–1700 °С, для чего необходимо дорогостоящее печное оборудование (печи с суперканталовыми или хромитлантановыми нагревателями). Поэтому в технологии ЧСЦ-керамики целесообразно обеспечить снижение температуры спекания за счёт использования активных к спеканию нанодисперсных порошков и добавок, интенсифицирующих процесс спекания. При этом наиболее низкие температуры спекания достигаются в результате использования добавок, образующих расплавы. Так, ЧСЦ-керамика, стабилизированная иттрием (3 мол.% Y_2O_3), была получена жидкофазным спеканием с использованием биостекла системы $3\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ в количестве 3 мас.%. [3]. Высокая прочность 435 МПа была достигнута после спекания при 1300 °С. В работе [4] были получены ещё более прочные материалы, с прочностью до 950 МПа при изгибе, при температуре спекания 1400 °С. В качестве добавки использовали 1 мас.% стеклофазы системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Основной причиной высокой прочности материала

является однородная мелкокристаллическая структура с размером зерна керамики около 0,2 мкм, что является следствием предотвращения собирательной рекристаллизации за счёт низкой температуры плавления добавки 1265 °С [5].

Представляет интерес изучение эффективности использования добавок с более низкими температурами плавления, в частности Na_2SiO_3 с температурой плавления 1079 °С, которая образует эвтектику в системе $\text{ZrO}_2-\text{Na}_2\text{SiO}_3$ с температурой плавления 1077 °С [5]. В данной работе проводились исследования процесса спекания, микроструктуры, фазового состава и механических свойств ЧСЦ, содержащего добавку силиката натрия. Разрабатываемые материалы могут найти применение в костной хирургии и стоматологии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения низкотемпературных керамических материалов на основе ZrO_2 использовали нанодисперсный порошок с удельной поверхностью 45–50 м²/г, содержащий 2 или 3 мол.% оксида иттрия. Порошок был синтезирован методом химического осаждения при добавлении водного раствора оксихлорида циркония, хлорида иттрия в концентрированный раствор карбоната аммония. Осаждение проводили при интенсивном перемешивании, добавляя по капле растворы солей хлоридов металлов. Затем осадок сушили при температуре 60 °С и измельчали в планетарной мельнице. Полученный порошок прокаливали при температуре 600–700 °С.

Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской Академии наук, Москва
* E-mail: smirnov2007@mail.ru

Рис. 1. Дифрактограммы ЧСЦ-керамики с 2 (а) и 3 (б) мол.% Y_2O_3 с добавкой $NaSiO_3$, спечённой при 1200 и 1250 °С, где m – $m-ZrO_2$, t – $t-ZrO_2$.

В качестве добавок использовали силикат натрия в количестве 5 мас.%. Добавку вводили в порошок в планетарной мельнице при интенсивном перемешивании помольными телами из диоксида циркония.

Спекание проводили в широком диапазоне температур от 1100 до 1500 °С с различными выдержками при конечной температуре. Для сравнения исследовали чистые, без спекающих добавок материалы.

Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), который проводили на дифрактометре Shimadzu 6000 с использованием CuK_α -излучения (рис. 1). Удельную поверхность измеряли методом БЭТ по изотермам адсорбции азота (прибор Tristar, “Micrometcs”).

Измерение прочности при изгибе проводили с использованием разрывной машины Instron 3382. Пористость исследовали в соответствии с ГОСТом 2409–2014. Микроструктуру образцов (рис. 2) изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ, Tescan Vega II). Для анализа активности материалов к спеканию проводили дилатометрическое исследование, нагрев осуществлялся до 1500 °С со скоростью 15 °С/мин на воздухе (NETZSCH DIL 402 °С).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дилатометрические исследования показали, что интенсивная усадка материалов начиналась при 1000 °С и составила после окончания спекания для

Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности шлифа ЧСЦ-керамики с 3 мол.% Y_2O_3 с добавкой $NaSiO_3$ при 1200 °С (а) и 1250 °С (б).

2 мол.% Y_2O_3 (2Y-ЧСЦ) около 11% и для 3 мол.% Y_2O_3 (3Y-ЧСЦ) – 13,5%. Различия в значениях усадки связаны с образованием менее плотной моноклинной фазы ZrO_2 (m- ZrO_2) для материалов с меньшим содержанием Y_2O_3 . Количество m- ZrO_2 для материала с содержанием 2 мол.% Y_2O_3 составило 30–40%. Материал, содержащий 3 мол.% Y_2O_3 , состоял из 100% тетрагональной фазы (t- ZrO_2). Этот материал после спекания при 1400 °С представлял собой плотноспечённую керамику с пористостью около 0%, размером зёрен 100–200 нм, прочностью при изгибе 750–800 МПа.

Введение добавки Na_2SiO_3 позволило достичь плотно спечённого состояния при температуре 1200 °С, что ниже на 200 °С по сравнению с образцами, не содержащими спекающую добавку. Открытая пористость 2Y-ЧСЦ и 3Y-ЧСЦ составила менее 0,7%. При увеличении температуры до 1250 °С открытая пористость была менее 0,4%. Прочность материала 2Y-ЧСЦ составляла 240 МПа при 1200 °С и 230 МПа при 1250 °С. Низкая прочность объясняется большим содержанием моноклинной фазы, которое увеличивалось с 60 до 75% для температур спекания 1200 и 1250 °С соответственно. Одновременно происходил и рост размера зёрен керамики: от примерно 100 нм (1200 °С) до 200–250 нм (1250 °С). Более прочные образцы были получены на материалах 3Y-ЧСЦ: 610 МПа и 605 МПа после спекания при 1200 и 1250 °С соответственно. Данные материалы характеризовались большим содержанием t- ZrO_2 : до 70% (1200 °С) и до 56% (1250 °С). Несмотря на снижение количества тетрагональной фазы при увеличении температуры, прочность материалов практически не изменялась, что можно объяснить повышением плотности образцов. Спечённые материалы характеризовались однородной плотной микроструктурой с размером кристаллов около 100 нм (1200 °С) и около 200 нм (1250 °С).

Таким образом, установлено, что силикат натрия является эффективной спекающей добавкой для изготовления плотной, высокопрочной наноструктурированной ЧСЦ-керамики при температурах 1200–1250 °С по механизму спекания с участием жидкой фазы. Данная система изучена впервые, полученные результаты имеют перспективу для

разработки технологии керамических изделий медицинского назначения без необходимости использования дорогостоящих высокотемпературных печей, обычно применяемых в технологии диоксидциркониевой керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования влияния добавки силиката натрия Na_2SiO_3 в количестве до 5 мас.% на спекание ЧСЦ-материалов с содержанием 2 и 3 мол.% Y_2O_3 . Введение спекающей добавки позволяет снизить температуру спекания на 200 °С, до 1200 °С; получить плотные материалы с высокой прочностью, до 600 МПа, и нанокристаллической микроструктурой 100–200 нм.

Источник финансирования. Синтез нанодисперсных порошков ZrO_2 , получение и исследование керамики на основе диоксида циркония были выполнены при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18–29–11053 мк. Исследование микроструктуры и механических свойств выполнено при финансовой поддержке гранта Президента МК-5661.2018.8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Trunec M. Effect of Grain Size on Mechanical Properties of 3Y-TZP Ceramics // *Ceramics–Silikáty*. 2008. V. 52. P. 165–171.
2. Silva L.B., Acchar W., Silva V.M. Study of the Sintering Dental Ceramic Waste from ZrO_2 - Y_2O_3 System // *Materials Science Forum*. – Trans Tech Publications. 2017. V. 881. P. 392–397.
3. Santos C. et al. Mechanical Properties of Y-TPZ Ceramics Obtained by Liquid Phase Sintering Using Bioglass as Additive // *Materials Science and Engineering: A*. 2008. V. 478. № 1/2. P. 257–263.
4. Sun Y., Zhang Y., Guo J. Microstructure and Bending Strength of 3Y-TZP Ceramics by Liquid-Phase Sintering with CAS Addition // *Ceramics International*. 2003. V. 29. № 2. P. 229–232.
5. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы // *Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова*. Л.: Наука, 1986. 448 с.

SINTERING AND PROPERTIES OF DIOXIDE OF CERAMICS CONTAINING THE SODIUM SILICATE ADDITIVE

**V. V. Smirnov, S. V. Smirnov, T. O. Obolkina, O. S. Antonova, M. A. Goldberg,
D. R. Khairutdinova, O. A. Ovchinnikova, 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 April 22, 2019

The dependences of the formation of the microstructure and the phase composition of ceramics based on partially stabilized zirconium dioxide on the sintering temperature and the content of the sintering additive are established. It is shown that the introduction of an additive, which forms a low-temperature melt based on sodium silicate — Na_2SiO_3 , leads to a decrease in the sintering temperature by 200 °C. As a result of the work, were obtained dense nanocrystalline materials with a crystal size of 100–200 nm, flexural strength up to 600 MPa and a sintering temperature of 1200–1250 °C.

Keywords: zirconium dioxide, sintering, phase composition, microstructure, mechanical property.