

УДК 539.87

DOI: 10.17223/00213411/63/11/184

С.А. ГЫНГАЗОВ<sup>1</sup>, И.П. ВАСИЛЬЕВ<sup>1</sup>, А.С. ГЫНГАЗОВ<sup>2</sup>, Д.Ж. КАРАБЕКОВА<sup>3</sup>**ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ И ВЛАГИ НА ПРОЦЕСС ПРЕССОВАНИЯ И СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ \*****Ключевые слова:** диоксид циркония, нанопорошок, прессование, пластификатор, влажность.

Широкое применение в науке и технике керамики на основе диоксида циркония обусловлено ее уникальными свойствами, такими, как термостойкость, высокая твердость и химическая инертность. Последнее широко используется для изготовления биокерамики [1]. Циркониевая керамика (ЦК) вследствие полиморфизма не обладает высокой механической прочностью, поэтому для ее увеличения вводят стабилизирующие [2] и упрочняющие [3] добавки. Для увеличения механической прочности создают композиты, например состава  $80\text{ZrO}_2\text{--}20\text{Al}_2\text{O}_3$  [4]. Новые возможности в улучшении качества ЦК дает использование нанопорошков. Мировым лидером их производства является фирма TOSOH (Япония). Из производимого ею сырья получают мелкозернистую ЦК с плотностью, близкой к теоретической [5, 6]. Рекомендуемое производителем давление прессования 70 МПа значительно ниже минимального давления, которое можно контролируемо получать с помощью большинства лабораторных прессов, поэтому на практике с их использованием получить качественную керамику затруднительно. При завышенном давлении возрастают пристеночное трение и внутренние напряжения в объеме компакта. Внутри него фиксируется большое количество газов. Все это приводит к разрушению пресс-образцов и растрескиванию керамики при спекании.

Для снижения пристеночного трения может быть использовано нанесение смазки на поверхность пресс-форм, введение в исходное порошковое сырье микродобавок [7, 8] или пластификатора, например эпоксидной смолы [9]. Имеются данные о положительном влиянии влаги на характеристики оптической керамики из алюмо-иттриевого граната [10] и на получение алюмосиликатной керамики с использованием полусухого прессования пресс-порошков [11, 12]. Для нанопорошкового сырья диоксида циркония результаты исследования влияния указанных факторов на получение и свойства высокоплотной циркониевой керамики в литературе практически не представлены.

В настоящей работе для нанопорошка частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) исследуется влияние смазки поверхностей пресс-форм и введения пластифицирующих добавок и влаги на качество керамики, полученной спеканием порошковых компактов, изготовленных методом одноосного статического прессования при давлении 120 МПа.

**Методика экспериментов**

В качестве исходного порошкового сырья использовали коммерческий нанопорошок частично стабилизированного (3%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) диоксида циркония марки TZ-3Y-E (TOSOH, Япония). Порошковые компакты в виде таблеток диаметром 9 мм и толщиной 2.5–3 мм получали с использованием лабораторного пресса ПГр-10 при давлении прессования 120 МПа. Для смазки внутренних поверхностей пресс-формы использовали полиметилсилоксановую жидкость (ПЖ) ПМС-100 и графитовую смазку марки «Зтон». В качестве пластификатора применяли эпоксидную смолу ЭДП-4 без отвердителя и ПЖ ПМС-100. Влажность порошка регулировали добавлением в его объем дистиллированной воды. Спекание керамики проводили на воздухе в объеме печи СНОЛ 12/16 при температуре 1400 °С в течение 1 ч. Плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания на высокоточных весах Shimadzu AUW-220D. Полную пористость керамики оценивали по данным рентгено-фазового анализа и плотности, определенной экспериментально. Для измерения микротвердости керамики использовали микротвердомер фирмы «Zwick» (Германия). Микроструктура керамики исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Hitachi TM-3000. Размер зерна определялся методом секущих.

**Экспериментальные результаты**

Смазка пресс-формы ПЖ «ПМС-100» приводила к уменьшению пристеночного трения, но не исключала расслаивание компактов. Наилучший результат показала смазка «Зтон». Но в этом случае, несмотря на видимую целостность компактов, спекание керамики сопровождалось растрескиванием образцов. Последнее можно объяснить наличием газов в прессовке и неравномерностью уплотнения. С целью минимизации влияния этих факторов отдельно в пресс-порошок добавляли пластификатор ЭДП-4 и ПМС-100. Как аль-

\* Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы «Наука». Проект № FSWW-2020-0008.

тернатива введению пластификаторов была использована техника полусухого прессования. В таблице представлены плотность прессовки, относительная плотность и полная пористость керамики в зависимости от содержания в пресс-порошке влаги, ЭДП-4 и ПМС-100.

**Характеристики прессовок и циркониевой керамики в зависимости от содержания в пресс-порошке влаги, ЭДП-4 и ПМС-100**

Добавка	Содержание добавки в пресс-порошке, мас. %			
	0	7.6	9	11.1
Плотность прессовки, г/см <sup>3</sup>				
Дист. вода	2.94±0.05	3.21±0.03	3.22±0.08	3.25±0.03
ЭДП-4		3.26±0.02	3.25±0.01	3.38±0.04
ПМС-100		3.22±0.04	3.24±0.09	3.26±0.11
Относительная плотность спеченной керамики, %				
Дист. вода	98.3±0.05	98.39±0.06	98.61±0.08	97.59±0.06
ЭДП-4		97.92±0.07	97.53±0.05	98.02±0.06
ПМС-100		93.13±0.09	93.53±0.1	91.07±0.08
Полная пористость, %				
Дист. вода	1.71±0.11	1.57±0.09	1.34±0.10	3.38±0.08
ЭДП-4		2.07±0.10	2.99±0.11	2.02±0.08
ПМС-100		6.85±0.31	6.43±0.25	8.93±0.28

Как видно из таблицы, увеличение содержания пластификатора или влаги в пресс-порошке ведет к росту плотности прессовки. При этом прямой зависимости плотности готовой керамики от плотности прессовки не наблюдается. На рис. 1 представлены зависимости микротвёрдости  $H_v$  керамики от содержания в нанопорошке TZ-3Y-E пластификатора и влаги.

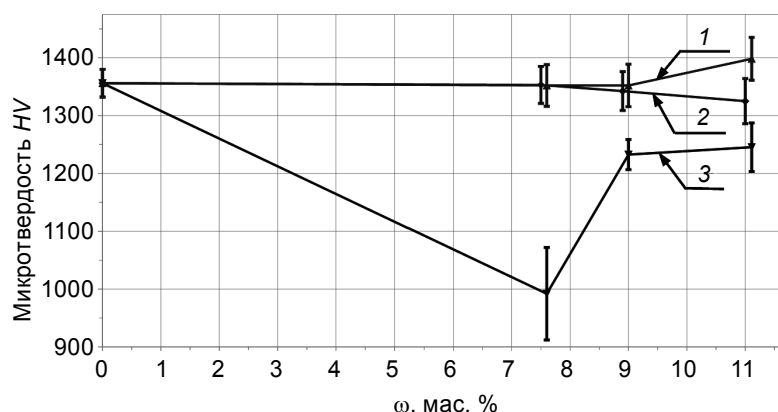


Рис. 1. Зависимости микротвердости циркониевой керамики от содержания  $\omega$  пластификатора и влаги в нанопорошке TZ-3Y-E: 1 – дистиллированная вода; 2 – эпоксидная смола ЭДП-4; 3 – полиметилсилоксановая жидкость ПМС-100

Как видно из таблицы и рис. 1, наилучшее сочетание плотности и микротвердости керамики наблюдается при добавке 9 мас. % влаги, в то время как для ЭДП-4 это имеет место при 11.1 мас. %. Применение полусухого прессования и введение ЭДП-4 не уменьшает плотности керамики и приводит к увеличению микротвердости. Использование ПМС-100 привело, по сравнению с керамикой, изготовленной из исходного нанопорошка, к уменьшению относительной плотности на 5 % при одновременном уменьшении микротвердости на 10 %. Мы связываем данный эффект с тем, что в состав ПМС входит порядка 33 % кремния, который при спекании окисляется до  $\text{SiO}_2$ , что, согласно литературным данным [13], приводит к уменьшению плотности и микротвердости циркониевой керамики. Проведенные электронно-микроскопические исследования и обработка полученных СЭМ-изображений методом секущих показали, что наименьшим размером зерна ((290±20) нм) обладает керамика, спеченная из пресс-порошка с долей дистиллированной воды 9 мас. %. Добавка ЭДП-4 (11 мас. %) практически не оказала влияния на размер зерна ((322±22) нм) по сравнению с керамикой без добавок ((329±21) нм). Керамика, полученная из исходного нанопорошка, и керамика, полученная методом полусухого прессования, имеют однородную поверхность, в то время как у керамики с добавкой ЭДП-4 присутствует отчетливая система микротрещин.

### Выводы

Для нанопорошка ЧСДЦ TZ-3Y-E («TOSOH», Япония) исследовано влияние смазки поверхностей пресс-форм, пластифицирующих добавок и влаги на качество керамики, полученной спеканием порошковых компактов, изготовленных методом одноосного статического прессования при давлении 120 МПа. При этом установлено следующее:

1. Использование полусухого прессования и пластификатора ЭДП-4 в комплексе со смазкой стенок пресс-формы позволяет избежать расслаивания образцов на этапе компактирования и расстрескивания керамики в процессе спекания.
2. При реализации техники полусухого прессования при содержании влаги в пресс-порошке в количестве 9 мас. % достигаются плотность и пористость керамики, близкие к теоретическим.
3. Использование пластификатора ЭДП-4 для реализации 3Д-технологий позволяет получать керамику с хорошими механическими характеристиками, но в этом случае в ней высока вероятность образования дефектов в виде микротрещин. Пути их устранения будут предметом наших дальнейших исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назарян Р.Г., Лебеденко И.Ю. // Стоматология. – 2016. – Т. 95. – № 6-2. – С. 61–62.
2. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Бондарь И.А., Удалов Ю.П. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем. – Л.: Наука, 1969. – 822 с.
3. Alves H.P.A., Costa A.C.S., and Carvalho B.R. // Mater. Lett. – July 2020. – V. 2701. – A. 127689.
4. Климов А.С., Зенин А.А., Бакеев И.Ю., Окс Е.М. // Изв. вузов. Физика. – 2019. – Т. 62. – № 7. – С. 25–30.
5. Гынгазов С.А., Рябчиков А.И., Костенко В., Сивин Д.О. // Изв. вузов. Физика. – 2018. – Т. 61. – № 8. – С. 131–137.
6. Двиллис Э.С., Хасанов О.Л., Пайгин В.Д. // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 12-2. – С. 268–276.
7. Черкасова Н.Ю., Батаев А.А., Веселов С.В. и др. // Lett. Mater. – 2019. – V. 9. – No. 2. – P. 179–184.
8. Zhigachev A.O. and Rodaev V.V. // J. Mater. Res. Technol. – November – December 2019. – V. 8. – P. 6086–6093.
9. Di Z., Shimai S., and Zhao J. // Ceram. Int. – 2019. – V. 45. – No. 10. – P. 12789–12794.
10. Gao P., Zhang L., and Yao Q. // Ceram. Int. – 2020. – V. 46. – No. 2. – P. 2365–2372.
11. Guryeva V.A. and Doroshin A.V. // Mater. Sci. Forum. – 2020. – V. 974. – P. 419–423.
12. Kingery W.D., Bowen H.K., and Uhlmann D.R. Introduction to Ceramics. – N.Y.: Wiley, 1976. – 1056 p.
13. Гынгазов С.А., Шевелев С.А. // Системы. Методы. Технологии. – 2018. – № 3(39). – С. 159–163.

Поступило в редакцию 13.05.2020,  
после доработки – 07.07.2020.

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
г. Томск, Россия

<sup>2</sup> Научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический  
кабельный институт, г. Томск, Россия

<sup>3</sup> Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,  
г. Караганда, Республика Казахстан

**Гынгазов** Сергей Анатольевич, д.т.н., ведущ. науч. сотр. проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников НИ ТПУ, e-mail: ghyngazov@tpu.ru;

**Васильев** Иван Петрович, к.т.н., науч. сотр. проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников НИ ТПУ, e-mail: zarkvon@tpu.ru;

**Гынгазов** Александр Сергеевич, зав. лаб. испытательной лаборатории НИКИ, e-mail: ghyngazov@mail.ru;

**Карабекова** Дана Жилкибаевна, доктор Ph.D., доцент КарГУ, e-mail: karabekova71@mail.ru.