

PACS: 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.40.Vw

А.А. Зозуля¹, А.В. Малецкий^{1,2}, Д.Р. Беличко¹, Г.К. Волкова¹,
М.Н. Якименко¹, Л.В. Лоладзе¹, И.К. Носолев¹

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА НАЧАЛЬНУЮ СТАДИЮ СПЕКАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО СТАБИЛИЗИРОВАННЫМ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Международная межправительственная научно-исследовательская организация
«Объединенный институт ядерных исследований», Дубна

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2025 года

Исследовано влияние обработки нанопорошка высоким (300, 500, 700 МПа) гидростатическим давлением (ВГД) и легированием стабилизированным диоксидом циркония ($ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ (YSZ)) на начальную стадию спекания метастабильных фаз оксида алюминия $\gamma+\theta-Al_2O_3$. Методами рентгеноструктурного анализа (РСА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) изучены морфология, структура и фазовый состав нанопорошков. Проведены измерения линейной усадки спрессованных образцов методом постоянной скорости нагрева $5^\circ\text{C}/\text{min}$ в диапазоне от 20 до 1500°C . Обнаружено, что с ростом величины ВГД температура начала спекания компактов уменьшается. Исходя из данных РСА и результатов dilatометрического анализа, процесс спекания делится на две стадии: усадку полиморфных модификаций $\gamma+\theta-Al_2O_3$ и уплотнение стабильной фазы $\alpha-Al_2O_3$. Установлена связь между увеличением концентрации легирующей добавки и торможением процесса уплотнения при фазовом переходе из метастабильной фазы оксида алюминия в стабильную. Анализ плотностей до и после спекания показал, что с повышением концентрации легирующей примеси YSZ и ростом величины ВГД энергия активации начала спекания Q уменьшается. Для систем $Al_2O_3 + n\text{YSZ}$ ($n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt\%}$), обработанных ВГД при значении $P \geq 500 \text{ МПа}$, преобладающим механизмом спекания является объемная диффузия зерен, а при концентрации YSZ $n \geq 5 \text{ wt\%}$ и $P = 300 \text{ МПа}$ – зернограничная диффузия.

Ключевые слова: метастабильный оксид алюминия, стабилизированный диоксид циркония, высокое гидростатическое давление, кинетика спекания

Введение

В настоящий момент композитные керамические материалы широко применяются во многих отраслях и сферах деятельности народного хозяйства. Благодаря износостойкости и высоким трибологическим свойствам изделия из керамики используются в производстве конструкционных материа-

лов, средств индивидуальной броневой защиты и режущих инструментов [1–4]. За счет биологической совместимости некоторые композитные материалы применяются для протезирования в ортопедии и стоматологии [6,7].

В зависимости от состава и методов получения композитные материалы обладают широким спектром свойств, что делает их более привлекательными для различных отраслей промышленности по сравнению с однофазной керамикой [1,8,9]. Благодаря варьированию концентрации примесей либо способа получения композитной керамики становится возможным добиться улучшения физических и механических свойств материалов [8,10,11].

Одним из наиболее изученных композитных материалов является керамика на основе оксида алюминия Al_2O_3 [12]. Проведено множество исследований, на основе результатов которых можно заключить, что в зависимости от способа получения, концентрации и вида примесей такая керамика обладает уникальными свойствами [10,12–14]. Например, в работе [13] выявлено улучшение трибологических свойств спеченных компактов благодаря способу получения нанопорошка методом совместного химического осаждения. В статье [10] было показано, что с добавлением SiC в Al_2O_3 повышается стойкость к эрозийному износу.

Одним из перспективных композитных керамических материалов является система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}(\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3)$ [4,15]. Матрицей такой системы является стабильная фаза оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а в качестве наполнителя выступает частично стабилизированный иттрием диоксид циркония. В [16,17] было показано, что из порошков на основе метастабильных фаз $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно получить плотную композитную керамику системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YSZ}$ (ZTA-керамика) при меньших ($\sim 1550^\circ\text{C}$) температурах спекания по сравнению с порошками на основе стабильной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($1700\text{--}1800^\circ\text{C}$) [18].

Механические свойства керамических изделий в значительной степени зависят от структуры композитной керамики. Структуру можно изменять, воздействуя на порошки различными способами: ультразвуковым прессованием, ВГД либо добавлением примесей различных концентраций. Также известно, что на свойства композитной керамики существенно влияют размеры зерен [8]. Поэтому одними из важнейших задач синтеза керамических систем являются сохранение малого размера зерен и предотвращение их укрупнения во время спекания образцов. Это возможно при достаточно быстром спекании, при относительно низкой температуре спекания и сокращении продолжительности спекания [18]. Также следует учитывать роль легирующей добавки в формировании зерен: она может находиться в твердом растворе или выделяться на границах зерен, препятствуя процессу рекристаллизации, что приводит к торможению роста зерен.

Микроструктура спеченного материала зависит от процессов массопереноса, происходящих во время спекания. Так, в ряде статей [19–21] показано, что благодаря легирующей добавке изменяется механизм диффузии на начальном этапе спекания: от диффузии по границам зерен к объемной диффузии. Это приводит к увеличению скорости уплотнения спекаемого образца, что может снизить энергию активации спекания и, следовательно, уменьшить энергозатраты при синтезе высокоплотной керамики.

На сегодняшний день проводятся исследования, направленные на поиск способов оптимизации синтеза и уменьшения энергозатрат при создании композитной керамики. Например, применяются различные методы, позволяющие снизить скорость и температуру спекания (микроволнового, импульсно-плазменного) нанопорошков [22,23].

Спекание является заключительной и наиболее значимой технологической операцией в производстве керамики. Зернограничная и объемная диффузии различаются скоростью усадки и способностью влиять на формирование структурных элементов керамики (пор, зерен, границ зерен) [24]. Поэтому определение типа механизма диффузии при спекании керамических материалов помогает в разработке оптимального режима спекания и получении требуемой структуры и свойств керамического материала.

В работах [19–21] авторы стремятся получить такие составы нанопорошков, чтобы спекание на начальной стадии протекало с преобладанием механизма объемной диффузии. При этом исследователи, как правило, уделяют внимание рассмотрению влияния только одного фактора – примеси, не учитывая воздействия механической активации.

Таким образом, цель данной работы – определить влияние обработки компактов ВГД на кинетику начальной стадии спекания нанопорошков системы Al_2O_3 –YSZ с различными концентрациями YSZ.

1. Материалы и методы исследования

Исследуемые порошки были получены при комнатной температуре методом химического соосаждения из растворов солей хлорида алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), хлорида циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и нитрата иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$). Раствор аммиака использовали в качестве осадителя, в конце синтеза pH осаждения составлял ≥ 8.5 . Преимущество данного метода заключается в получении наноразмерных порошков с незначительным разбросом размеров частиц, что важно в получении керамики с гомогенной мелкозернистой структурой и высокими физическими и механическими свойствами [25].

Полученные гидроксиды подвергали дальнейшему отжигу в течение 2 h при температуре $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$, после чего порошки имели состав Al_2O_3 (модификации $\gamma+\theta$) + $n\text{YSZ}$, где $n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt\%}$.

Измерение площади удельной поверхности исследуемых порошков осуществляли методом БЭТ на приборе типа «SOBRI-4» с погрешностью 5%. Морфологию порошковых смесей исследовали методом ПЭМ с использованием микроскопа JEM-200A.

Структурный и фазовый составы всех нанопорошков, отожженных при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$ на протяжении 2 h, а также размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей были изучены методом рентгеновской дифракции на установке ДРОН-3М в отфильтрованном медном излучении. Этим же методом определяли температуру фазового перехода в стабильную форму α - Al_2O_3 порошков состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ (где $n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt\%}$), отожженных при $T_{\text{ann}} = 1200$ и 1300°C в течение 1 h.

Порошки подвергали одноосному прессованию в стальных пресс-формах при $P = 20$ МПа. Получившиеся образцы в форме брусков с размерами $6 \times 6 \times 40$ мм обрабатывали ВГД при $P = 300, 500, 700$ МПа.

Для дилатометрических исследований были подготовлены образцы диаметром 6 мм и длиной 12 мм. Степень усадки спеченных порошковых компактов изучали с помощью дилатометра NETZSCH DIL 402 PC, откалиброванного по стандартному образцу из Al_2O_3 . Измерения линейной усадки спрессованных образцов при постоянной скорости нагрева проводили в диапазоне от 20 до 1500°C со скоростью нагрева $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Когда температура достигала 1500°C , образец охлаждали с постоянной скоростью. Тепловое расширение каждого образца было скорректировано в соответствии с кривой охлаждения при помощи метода, описанного в [25].

Для определения механизма начала спекания нанопорошков системы $(\gamma+\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ был проведен дилатометрический анализ с использованием метода, описанного в работах [25,26], применяемого для данных о линейной усадке образцов, полученных при постоянной скорости нагрева.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Рентгеноструктурный анализ

При определении конфигурации Al_2O_3 возникают сложности, поскольку с ростом температуры оксид алюминия испытывает большое количество фазовых превращений, в результате которых возникают модификации, зачастую мало чем отличающиеся друг от друга. Некоторые исследователи выделяют низкотемпературные (γ -, η -, χ - Al_2O_3) и высокотемпературные (κ -, δ -, θ - Al_2O_3) фазы. Вид образующихся модификаций зависит от предшественников. Так, Al_2O_3 получают из гидратов глинозема, к которым относятся нордстрандит $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$, байерит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, гиббсит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ и бемит $\gamma\text{-AlOOH}$. Эти модификации претерпевают различные фазовые превращения, схема которых приведена на рис. 1 [25–27].

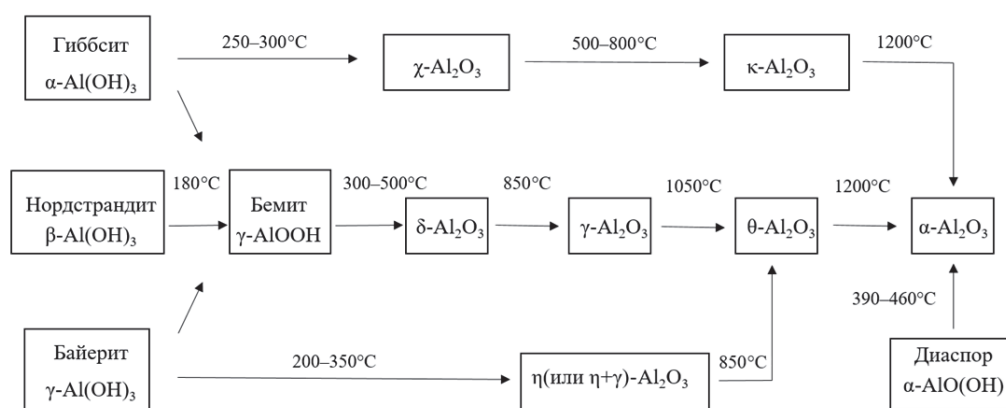


Рис. 1. Схема фазовых превращений в алюмооксидной системе

Порошки $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученные методом химического соосаждения, после сушки при $T \sim 200^\circ\text{C}$ в соответствии с базой данных порошковой дифрактометрии (PDD, version 3) имели конфигурацию $\gamma + \beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ (рис. 2).

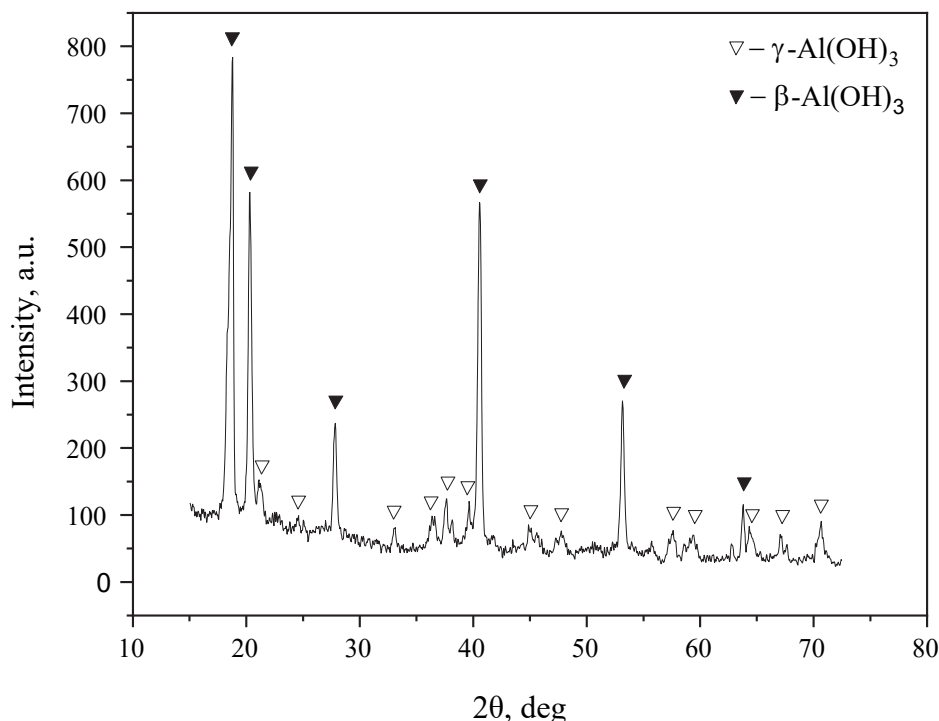


Рис. 2. Дифрактограммы порошков $\text{Al}(\text{OH})_3$ после сушки при $T \sim 200^\circ\text{C}$

Порошковые смеси $\gamma + \beta\text{-Al}(\text{OH})_3 + n\text{YSZ}$ ($n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt}\%$), полученные также методом химического соосаждения, были отожжены при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 2 h и имели состав $\gamma + \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$. Дифрактограммы полученных систем приведены на рис. 3. Методом РСА установлено, что эти порошковые смеси имеют трехфазную структуру: моноклинную $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, кубическую $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и тетрагональную $t\text{-ZrO}_2$. Наличие двух различных фаз оксида алюминия объясняется тем, что в процессе нагрева состава $\gamma + \beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ происходит его трансформация двумя способами: через промежуточную модификацию $\gamma\text{-AlOOH}$, которая позже приводит к образованию кубической фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и через метастабильную фазу $\eta + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, трансформирующуюся в моноклинную $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Присутствие тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ объясняется тем, что даже при малых концентрациях диоксида циркония в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ не происходит образования твердого раствора (из-за большой разницы в размерах ионных радиусов: $\text{Al}^{3+} = 0.57 \text{ \AA}$ и $\text{Zr}^{4+} = 0.82 \text{ \AA}$), т.е. ZrO_2 представляет собой свободную фазу.

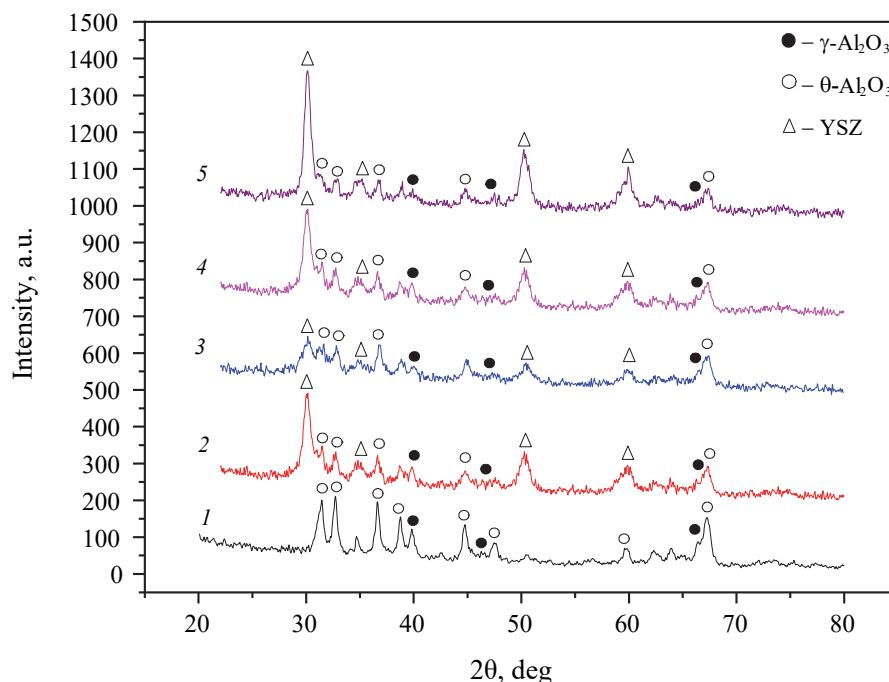


Рис. 3. Дифрактограммы отожженных при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$ порошковых смесей $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$, где n , wt%: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 15

В системе $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt\% YSZ}$ (рис. 3, кривая 3) наблюдается снижение максимальной интенсивности пиков. Вероятно, именно при данной концентрации существует наиболее выраженная неоднородность порошковой системы: формируются крупные агломераты ZrO_2 , однако количества его атомов недостаточно для образования зародышей кристаллической структуры в обычном температурном интервале. Эта неоднородность повышает температуру кристаллизации, которая зависит от размера выпавших в осадок агломератов и количества атомов в них (эффект «взаимной защиты от кристаллизации», характерный для порошковых композитных систем, полученных методом химического соосаждения) [28].

Для оценки температуры фазового перехода метастабильного $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стабильный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проведен PCA порошков состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ ($n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt\%}$), отожженных при $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ (рис. 4,а) и $T_{\text{ann}} = 1300^\circ\text{C}$ (рис. 4,б) в течение 1 h. Дифрактограммы исследуемых образцов показали, что при $T = 1200^\circ\text{C}$ фазовый переход произошел в порошках без добавок YSZ, а в системах состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ наблюдается только начало образования стабильной фазы, т.е. они являются четырехфазными: θ -, γ -, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $t\text{-ZrO}_2$ (рис. 4,а). Из рис. 4,б видно, что для этих систем полный фазовый переход метастабильного оксида алюминия в стабильное состояние осуществляется при $T = 1300^\circ\text{C}$.

На основании рис. 4,б можно сделать вывод, что добавка YSZ задерживает процесс фазовых превращений и повышает температуру перехода из метастабильного состояния в стабильное ($T = 1300^\circ\text{C}$) по сравнению с системой без примеси YSZ, для которой характерен фазовый переход при $T = 1200^\circ\text{C}$.

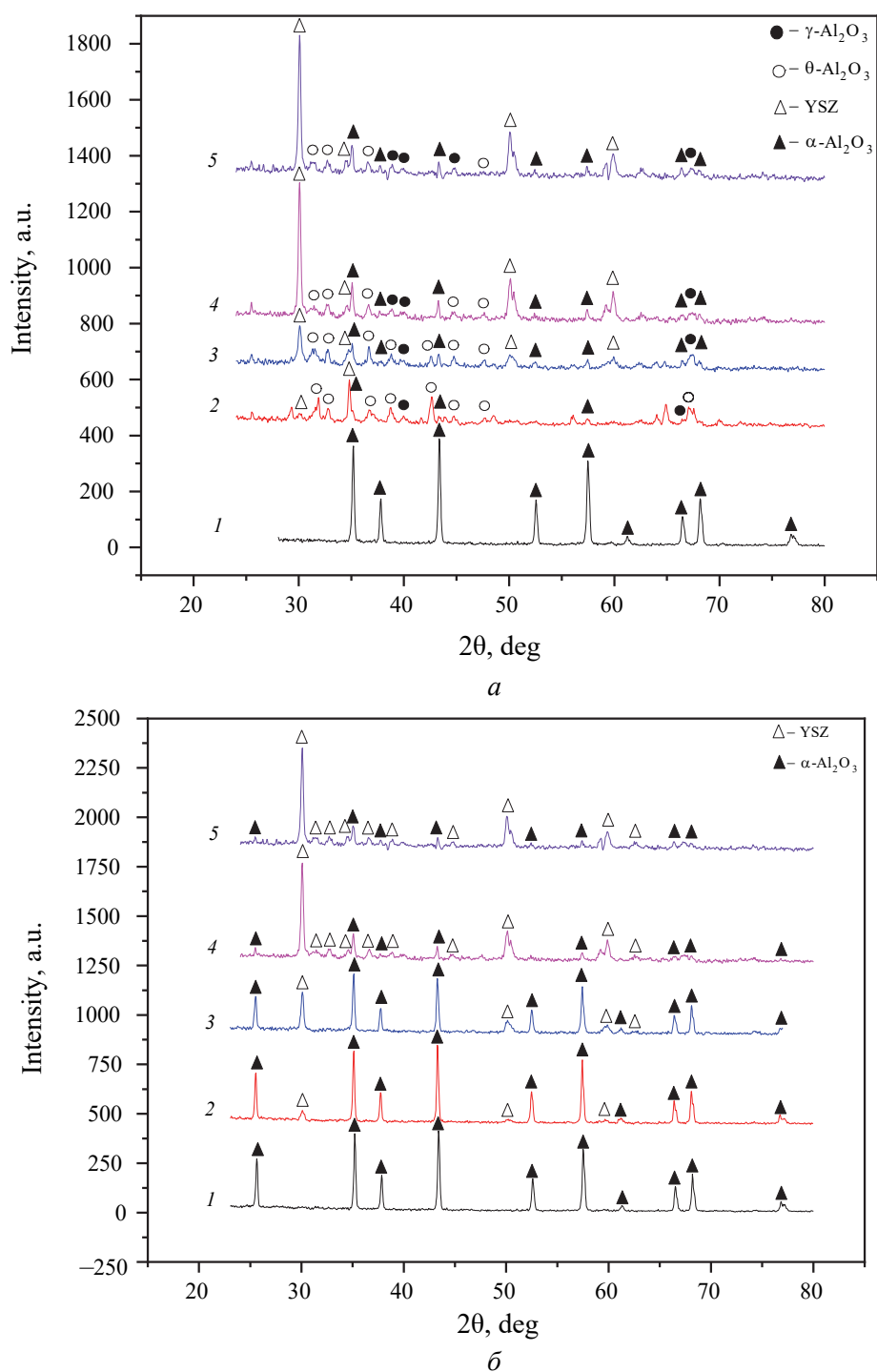


Рис. 4. Дифрактограммы отожженных при $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ (а) и при $T_{\text{ann}} = 1300^\circ\text{C}$ (б) порошковых смесей γ - Al_2O_3 + n YSZ, где n , wt%: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 15

Важную роль в структурообразовании композитной керамики играет размер кристаллитов исходного материала. Оценка величины ОКР в различных фазах оксида алюминия и в композитных системах при разных концентрациях YSZ, отожженных при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$, приведена в табл. 1.

Таблица 1
Величина ОКР в системах $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$

Состав	Отжиг, °C	d (ОКР), nm
$\gamma+\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$	200	$\gamma+\beta = 43$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1000	$\gamma = 25$
$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\theta = 22$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	1200	$\alpha = 45$
$\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$, где n , wt%:	1000	
1		$\gamma+\theta = 59.5$; $t = 15.5$
5		$\gamma+\theta = 29$; $t = 12.5$
10		$\gamma+\theta = 61.5$; $t = 12$
15		$\gamma+\theta = 63$; $t = 14.5$

Данные таблицы демонстрируют существенное отличие размеров ОКР между метастабильными (γ - и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) и стабильными фазами $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В работе [26] это объясняется особенностями структурной трансформации алюмооксидной системы при отжиге порошка – образование новых фаз происходит вследствие разрушения исходных структур по определенным кристаллографическим плоскостям, что ведет к уменьшению размеров кристаллитов с ростом температуры отжига. Но такая интерпретация является лишь одной из возможных точек зрения на природу полиморфизма в алюмооксидной системе. Авторы статьи [29] считают, что ключевым фактором образования метастабильных фаз может быть присутствие примесных ионов (OH^{1-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), чье удаление при термообработке приводит к потере устойчивости метастабильных состояний. Параллельно в работе [30] обсуждается влияние размера частиц на формирование и стабилизацию метастабильных фаз. Однако некоторые исследователи [31] полагают, что решающую роль в образовании метастабильных фаз играют мартенситные переходы.

2.2. Микроструктура нанопорошков

Данные ПЭМ для нанопорошков составов $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt}\% \text{YSZ}$, отожженных при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$, представлены на рис. 5. Как видно из рис. 5,а, нанопорошок без добавки YSZ имеет значительный уровень агрегации с направленной ориентацией частиц Al_2O_3 , различный уровень дисперсности, а также разную морфологию частиц. В нанопорошке с добавкой YSZ в 15 wt% (рис. 5,б) происходит существенное увеличение степени агрегации порошковой системы, но без направленной ориентации частиц, агломераты отличаются своими формами и размерами. В данной системе агрегаты мягкие, их легко разрушить механическим воздействием, так как они связаны между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием [15].

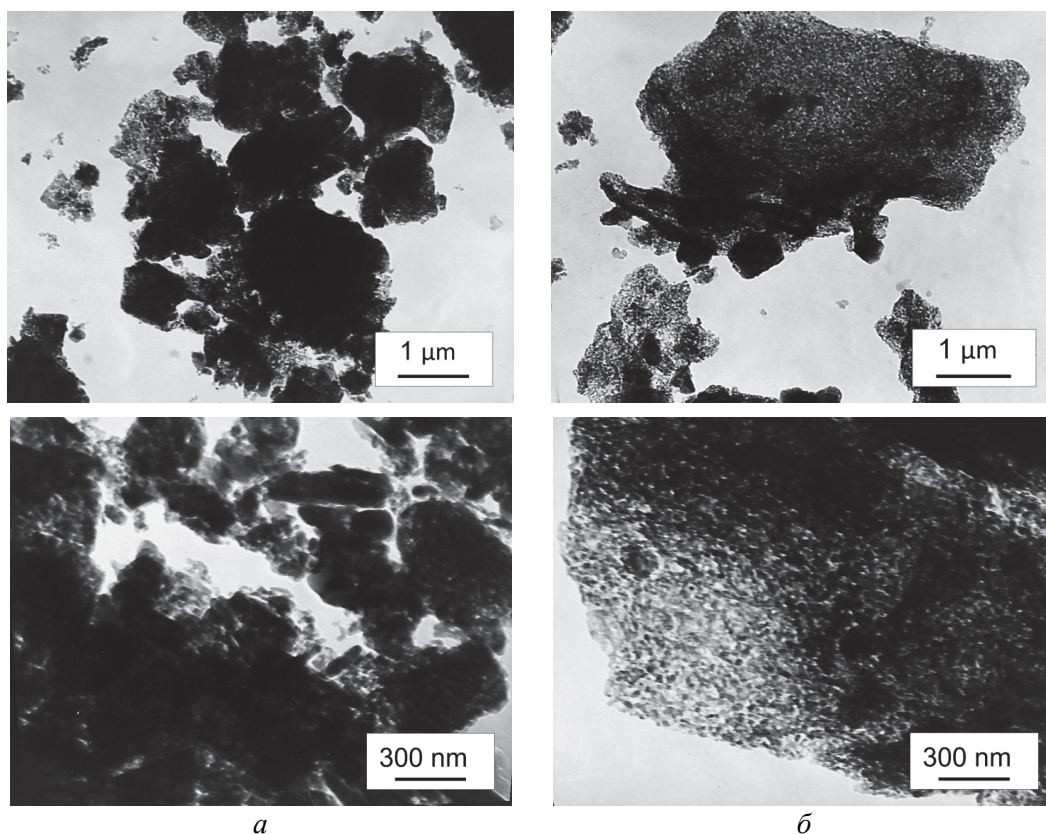


Рис. 5. Структуры нанопорошков систем $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt\% YSZ}$ (б), отожженных при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$, полученные методом ПЭМ

Морфология частиц зависит от исходных веществ, величины их частиц и условий отжига порошков. В работе [25] описано изменение морфологии и текстуры оксида алюминия при прокаливании гидрата $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$. Нагревание гидрата при $T = 470\text{--}520^\circ\text{C}$ сопровождается удалением воды, которая отщепляется от групп OH^- граней (101), в результате чего кристаллиты разрушаются вдоль этих граней. При дальнейшем нагревании получившиеся частицы распадаются на ряд элементов, разделенных новыми трещинами (микропорами). На этой стадии происходит рост удельной поверхности частиц. С увеличением температуры до $T = 800\text{--}900^\circ\text{C}$ структура частиц сохраняется, но микропоры, как правило, исчезают. Таким образом, установлено, что в порошке $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{YSZ}$ легирующая добавка равномерно распределяется в объеме и оказывает значительное влияние на морфологию порошков оксида алюминия.

Данные, полученные методом ПЭМ для системы $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt\% YSZ}$, представлены на рис. 6. Морфология порошка в этой системе отличается от других исследованных концентраций – агрегация порошка значительно усиливается, а агломераты имеют более жесткую структуру. Кроме того, частицы фазы YSZ неравномерно распределены по объему Al_2O_3 , а в агломератах Al_2O_3 присутствует большое количество пор, что приводит к снижению максимальной интенсивности пиков YSZ на дифракционных картинах, показанных на рис. 3, 4.

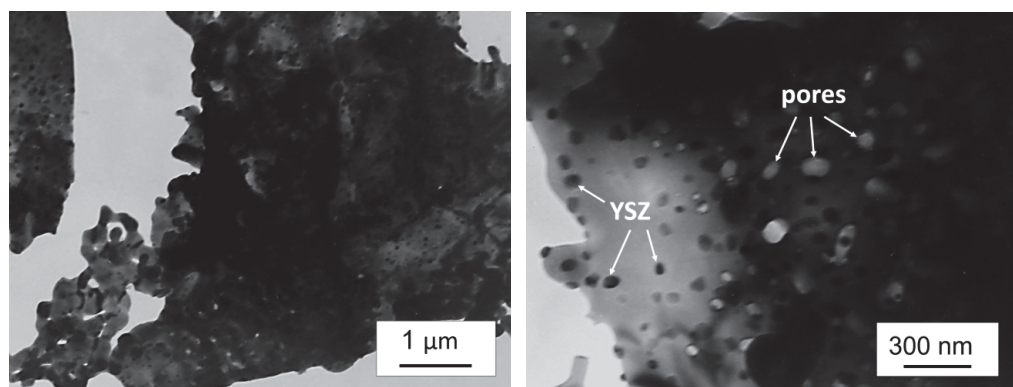


Рис. 6. Структура нанопорошка системы $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt\% YSZ}$, отожженного при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$, полученная методом ПЭМ

Методом БЭТ была оценена площадь удельной поверхности порошковых смесей, отожженных при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$ (табл. 2). Как видно из табл. 1 и 2, добавка YSZ в концентрации $n = 5 \text{ wt\%}$ оказывает наибольшее влияние на уменьшение размеров ОКР и увеличение площади удельной поверхности наночастиц. Это коррелируется с результатами РФА, в которых получили заметное падение максимальной интенсивности пиков для данной системы, что объясняется эффектом взаимной защиты от кристаллизации из-за высокой агрегации нанопорошка.

Таблица 2

Площади удельных поверхностей порошков системы $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$, отожженных при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$, измеренные методом БЭТ

Состав	Площадь удельной поверхности, m^2/g
$\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	57.3 ± 0.2
$\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$, где $n, \text{wt\%}$:	
1	84.0 ± 0.4
5	107.8 ± 0.6
10	87.6 ± 0.5
15	85.4 ± 0.6

2.3. Дилатометрический анализ

Результаты дилатометрического анализа образцов составов $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ демонстрируют изменение усадки и скорости усадки образцов в зависимости от величины ВГД. Нагрев производили со скоростью $5^\circ\text{C}/\text{min}$ до температуры $T_{\text{heat}} = 1500^\circ\text{C}$.

Исследование образцов $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ без примеси YSZ, подверженных обработке ВГД при значениях $P = 300, 500, 700 \text{ МПа}$ (рис. 7,а), показывает, что температура начала усадки зависит от величины физических воздействий. Так, при $P = 300 \text{ МПа}$ усадка начинается при $T_{\text{heat}} = 1122^\circ\text{C}$, при $P = 500 \text{ МПа}$ температура усадки $T_{\text{heat}} = 1107^\circ\text{C}$, а при $P = 700 \text{ МПа}$ $T_{\text{heat}} = 1098^\circ\text{C}$.

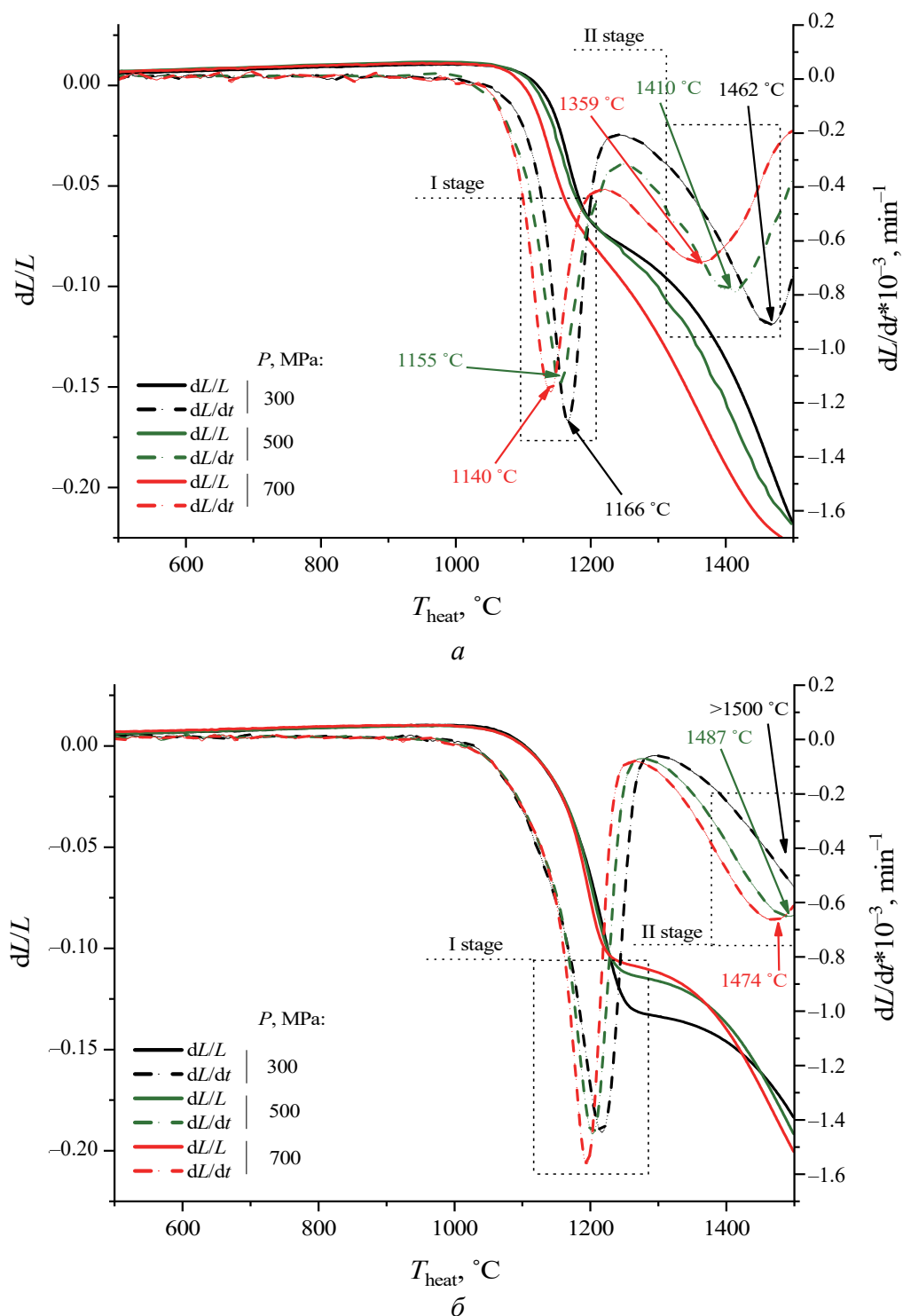


Рис. 7. Температурные зависимости усадки dL/L и скорости усадки dL/dt образцов Al_2O_3 (a) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt\% YSZ}$ (б) при различных значениях ВГД

Исходя из данных РСА (см. рис. 4) и результатов дилатометрического анализа (рис. 7,а), процесс спекания условно можно разделить на две стадии: I – соответствует усадке полиморфных модификаций $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, II – уплотнению стабильной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Из рис. 7,а видно, что с ростом величины ВГД спекание образцов происходит быстрее – температура начала спекания и уплотнение стабильной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ смещаются в область меньших температур. При этом температура достижения максимальной скорости усадки фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно отличается для разных величин ВГД: при $P = 300$ МПа $T_{\text{heat}} = 1462^\circ\text{C}$, а при $P = 700$ МПа $T_{\text{heat}} = 1359^\circ\text{C}$. Это связано с тем, что при переходе из метастабильной фазы $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стабильную $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ существенно изменяется объем элементарной ячейки ($V_{\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3} = 734.417 \text{ \AA}^3$, $V_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = 134.84 \text{ \AA}^3$), что приводит к увеличению расстояния между частицами (образование «свободного объема») и затруднению их взаимодействия.

Исследование кривых спекания системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% YSZ}$, полученных при разных значениях ВГД, показывает, что, как и в случае без добавки YSZ, температура начала усадки тем меньше, чем больше величина ВГД. Однако благодаря наличию примеси YSZ начало фазового перехода из $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ замедляется по сравнению с системами без добавки. Подобное явление наблюдается для всех систем с различной концентрацией YSZ.

Дилатометрический анализ систем $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt\% YSZ}$, полученных при разных значениях ВГД (рис. 7,б), показал, что величина ВГД практически не влияет на температуру начала усадки (наблюдается отличие в несколько градусов). Но температура начала перехода из стадии I в стадию II (на графике – достижение максимальной скорости усадки на I стадии) отличается: при $P = 300$ МПа $T_{\text{heat}} = 1218^\circ\text{C}$, при $P = 500$ МПа $T_{\text{heat}} = 1205^\circ\text{C}$, при $P = 700$ МПа $T_{\text{heat}} = 1194^\circ\text{C}$. Также установлено, что для образца данной системы, спрессованного при $P = 300$ МПа, максимальная скорость уплотнения α -фазы соответствует $T > 1500^\circ\text{C}$.

На рис. 8 представлены кривые спекания керамики систем Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% YSZ}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt\% YSZ}$, спрессованных при $P = 700$ МПа. Из приведенных данных видно, что добавка YSZ существенно влияет на спекание систем $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$. Для образца без примеси YSZ усадка начинается при меньшей температуре, чем для образцов с добавкой. При фазовом переходе в чистом Al_2O_3 отсутствует остановка усадки, в то время как переход из первой стадии спекания во вторую в системах $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% YSZ}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt\% YSZ}$ смещен в область больших температур, значительно заторможен и сопровождается остановкой усадки. При этом максимальная скорость спекания $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt\% YSZ}$ на II стадии происходит при $T_{\text{heat}} = 1474^\circ\text{C}$, что на $\sim 90^\circ\text{C}$ больше, чем в образце без добавки ($T_{\text{heat}} = 1359^\circ\text{C}$). Следует отметить, что максимальная скорость усадки данной системы на первой стадии существенно выше, чем на второй, а для системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% YSZ}$ значения максимальных скоростей на обеих стадиях практически одинаковы.

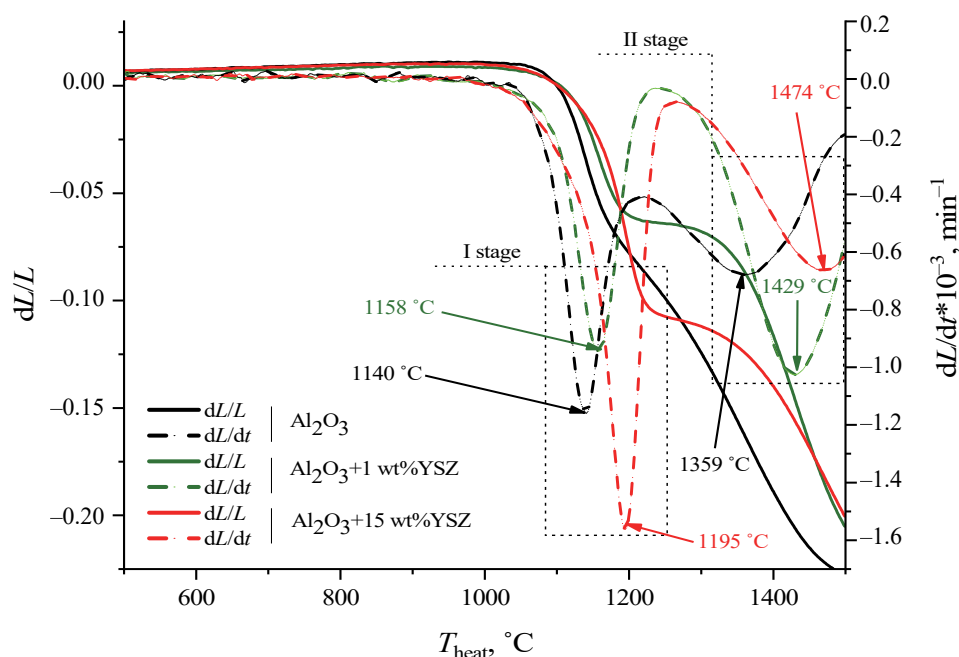


Рис. 8. Температурные зависимости усадки и скорости усадки образцов Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% YSZ}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt\% YSZ}$ при $P = 700 \text{ MPa}$

Как было отмечено ранее, в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt\% YSZ}$, отожженной при $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$, наблюдается выраженный эффект защиты от кристаллизации. Из данных PCA и БЭТ также видно, что частицы данного нанопорошка намного меньше, чем частицы других систем с различными концентрациями YSZ (0, 1, 10, 15 wt%). На рис. 9 представлены кривые спекания керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt\% YSZ}$, спрессованной при различных значениях ВГД.

Результаты дилатометрического анализа системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt\% YSZ}$ отличаются от таковых для аналогичных систем с другим содержанием легирующей добавки YSZ. По сравнению с системой без добавки YSZ фазовый переход из $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ смещен в сторону высоких температур и имеет больший временной интервал. Таким образом, происходит торможение фазового перехода, что приводит к ухудшению спекаемости керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt\% YSZ}$, поскольку максимальное уплотнение образцов достигается при $T > 1500^\circ\text{C}$.

Авторы работ [32,33] отмечают, что I стадия усадки соответствует переходу из $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а II – уплотнению $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Исследователи [34] делят I стадию на два этапа: 1) уплотнение γ - и θ -фаз и 2) трансформацию $\alpha \rightarrow \theta$. Однако результаты PCA, полученные при исследовании систем $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$, отожженных при $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$, говорят о наличии большого количества метастабильных фаз, а также о заметном падении усадки при переходе из первой стадии во вторую. Все это свидетельствует о том, что I стадию усадки нельзя объяснить только фазовым переходом. На данной стадии происходят более сложные процессы: начало фазового перехода, вследствие которого изменяется объем ячейки, затем – переупаковка частиц и образование стабильной α -фазы. Эти процессы приводят к торможению или остановке усадки образцов.

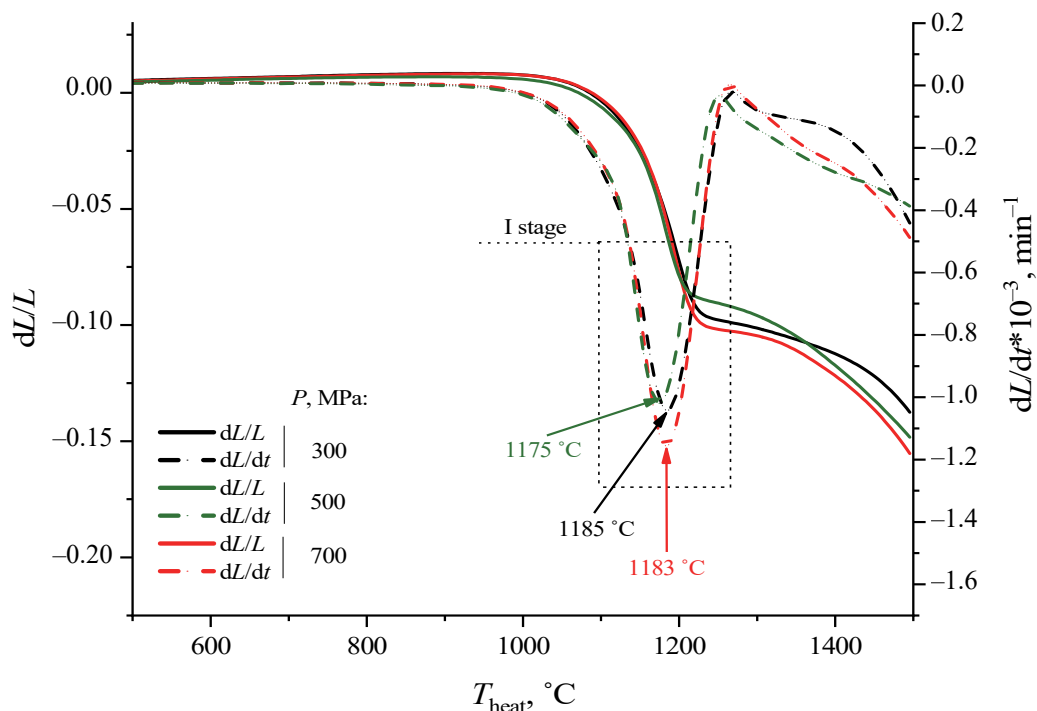


Рис. 9. Температурные зависимости усадки и скорости усадки образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt}\% \text{ YSZ}$ при различных значениях ВГД

Для определения доминирующей стадии уплотнения порошковых компактов состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ во время спекания проведены измерения их плотности до и после дилатометрических исследований (табл. 3). Из данных, представленных в табл. 3, и результатов дилатометрических исследований (см. рис. 7–9) можно сделать вывод, что главную роль в уплотнении материала играет II стадия усадки. Так, плотность образцов состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt}\% \text{ YSZ}$, достигаемая после 1500°C , больше, чем у образца $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt}\% \text{ YSZ}$ (соответственно $\rho = 3.469$ и 3.309 g/cm^3), хотя скорость усадки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt}\% \text{ YSZ}$ на I стадии была выше, чем в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt}\% \text{ YSZ}$ (см. рис. 8). Кроме того, добавление YSZ приводит к задержке фазового перехода из $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и при концентрации YSZ $n = 5 \text{ wt}\%$, наибольшее уплотнение происходит при $T > 1500^\circ\text{C}$.

Таблица 3

Плотность компактов до и после спекания систем $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ со скоростью 5°C/min до 1500°C , предварительно обработанных при различных величинах ВГД

Образец	P , МПа	Плотность ρ , g/cm^3	
		до спекания	после спекания
1	2	3	4
Al_2O_3	300	1.535	3.303
	500	1.666	3.554
	700	1.916	3.615

Продолжение таблицы

1	2	3	4
$\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$, где n , wt%: 1	300	1.598	2.441
	500	1.836	3.05
	700	2.156	3.469
5	300	1.381	2.081
	500	1.627	2.51
	700	1.608	2.688
10	300	1.632	2.412
	500	1.882	3.04
	700	2.12	3.395
15	300	1.666	2.367
	500	1.916	2.963
	700	2.23	3.309

1.4. Механизмы спекания образцов систем $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{YSZ}$

Энергию активации спекания определяли методом, описанным в [25,26], при помощи графиков Аррениуса, пример которых для системы $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных величинах обработки ВГД приведен на рис. 10.

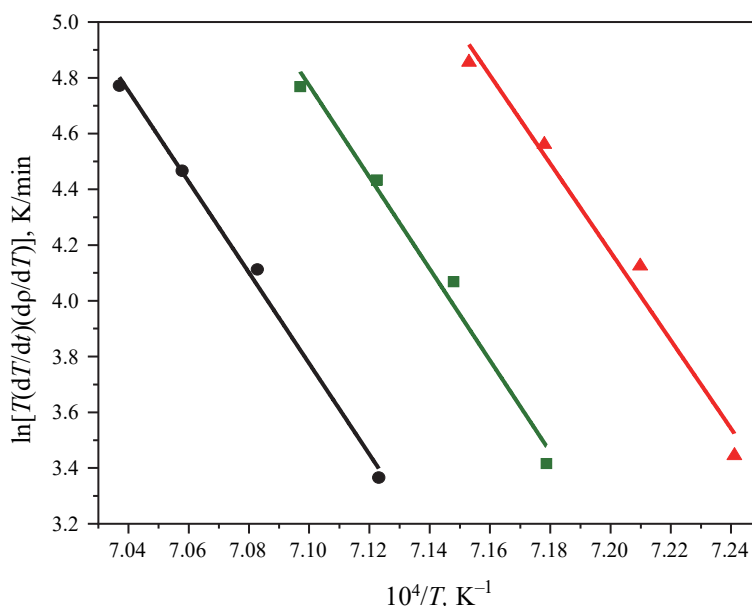


Рис. 10. Графики Аррениуса образцов $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при разной относительной плотности и разном давлении компактирования образцов ВГД P , МПа: ● – 300, ■ – 500, ▲ – 700

Доминирующий механизм спекания для систем $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ ($n = 0, 1, 5, 10, 15$ wt%) устанавливали по графикам зависимости $\ln[T^{1.6}d(\Delta L/L_0)/dT]$ от $1/T$. На рис. 11 представлена такая зависимость для системы $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ без добавки YSZ при различных величинах ВГД.

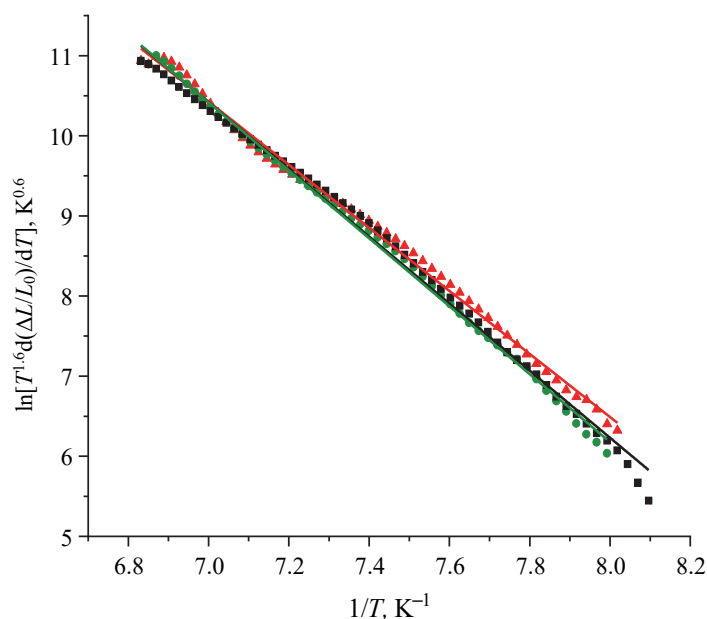


Рис. 11. Зависимость $\ln[T^{1.6}d(\Delta L/L_0)/dT]$ от $1/T$ для системы $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различных величинах обработки ВГД P , МПа: ● – 300, ■ – 500, ▲ – 700

В табл. 4 представлены полученные результаты энергии активации спекания Q и механизмов массопереноса для каждого исследуемого образца при разной величине ВГД. По данным таблицы видно, что образцы $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% YSZ}$ спекаются по механизму объемной диффузии при $S_2/S_1 = 1/2$ (где S_1, S_2 – тангенсы углов наклона кривых на зависимостях соответственно графику Аррениуса и зависимости $\ln[T^{1.6}d(\Delta L/L_0)/dT]$ от $1/T$) независимо от величины ВГД. Системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ ($n = 5, 10, 15 \text{ wt\%}$) при $P = 300 \text{ МПа}$ спекаются по механизму зернограничной диффузии при $S_2/S_1 = 1/3$, а при $P \geq 500 \text{ МПа}$ – по механизму объемной диффузии при $S_2/S_1 = 1/2$.

Таблица 4

Энергия активации спекания Q и механизм спекания для нанопорошков состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$, обработанных при различной величине ВГД

Образец	P , МПа	S_2/S_1	$Q \pm 30$, kJ/mol	Степень механизма диффузии	Механизм мас- сопереноса*
1	2	3	4	5	6
$\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	300	1/2	1256	0.4043	ОД
	500		1265	0.4750	
	700		1216	0.4150	
$\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 +$ $+ n\text{YSZ}$, где n , wt%: 1	300	1/2	1071	0.4043	ОД
	500		933	0.4239	
	700		1023	0.4273	

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
5	300	1/3	904	0.395	ЗГД
	500	1/2	805	0.4367	ОД
	700	1/2	715	0.4852	ОД
10	300	1/3	934	0.391	ЗГД
	500	1/2	824	0.4438	ОД
	700	1/2	817	0.4195	ОД
15	300	1/3	915	0.3751	ЗГД
	500	1/2	833	0.4559	ОД
	700	1/2	822	0.4264	ОД

*ОД – объемная диффузия, ЗГД – зернограничная диффузия.

По данным таблицы видно, что с повышением концентрации легирующей примеси YSZ и ростом величины обработки компактов ВГД энергия активации начала спекания Q уменьшается, что связано с большой начальной плотностью образцов вследствие их обработки ВГД (см. табл. 3).

Преобладание зернограничной диффузии при концентрации YSZ $n \geq 5$ wt% и $P = 300$ МПа связано с тем, что с ростом содержания добавки YSZ происходит ее распределение по структуре $\gamma+\theta$ - Al_2O_3 на границах зерен. Повышение ВГД ($P \geq 500$ МПа) приводит к изменению распределения легирующей примеси и образованию агломератов зерен YSZ в межзеренном пространстве Al_2O_3 . Спекание системы $\gamma+\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1$ wt% YSZ происходит по механизму объемной диффузии независимо от величины ВГД. Это можно объяснить малым количеством примеси YSZ, концентрации которой недостаточно для формирования межкристаллитных сегрегаций в структуре Al_2O_3 . Пример зависимости механизмов спекания и распределения частиц для систем $\gamma+\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ ($n \geq 5$ wt%) от величины ВГД приведен на рис. 12.

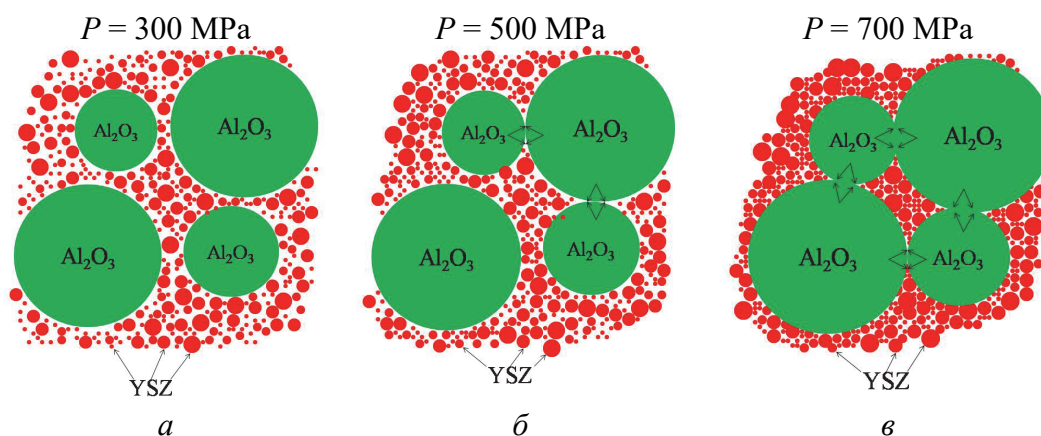


Рис. 12. Схематическое изображение влияния ВГД на механизм спекания и распределения YSZ (при $n \geq 5$ wt%) в алюмооксидной матрице: *а* – механизм ЗГД, *б* – ЗГД < ОД, *в* – механизм ОД

Выводы

1. Методом PCA установлено, что порошковые смеси $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ ($n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt\%}$), отожженные при 1000°C , имеют трехфазную структуру: моноклинную $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, кубическую $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и тетрагональную $t\text{-ZrO}_2$. Также выявлено, что добавка YSZ задерживает процесс фазовых превращений и повышает температуру перехода из метастабильного состояния $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стабильное $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($T = 1300^\circ\text{C}$) по сравнению с системой без примеси $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0 \text{ wt\% YSZ}$, для которой характерен фазовый переход при $T = 1200^\circ\text{C}$.

2. Данные, полученные методом ПЭМ для системы $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt\% YSZ}$, свидетельствуют о том, что морфология порошка в ней отличается от других исследованных концентраций: частицы фазы YSZ неравномерно распределены по объему Al_2O_3 , а в агломератах Al_2O_3 присутствует большое количество пор. Результаты PCA и БЭТ указывают на уменьшение размеров ОКР и увеличение площади удельной поверхности частиц в данной системе. Это приводит к значительной задержке фазового перехода из метастабильного состояния $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стабильное $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтверждают результаты дилатометрических исследований.

3. Анализ кривых спекания показал, что с увеличением ВГД температура начала усадки уменьшается во всех исследуемых системах.

4. Исходя из данных PCA и результатов дилатометрического анализа, в процессе спекания можно выделить две стадии: первая соответствует усадке полиморфных модификаций $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, вторая – уплотнению стабильной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В системах $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ ($n = 1, 5, 10, 15 \text{ wt\%}$) из-за наличия примеси начало фазового перехода из $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ замедляется по сравнению с системой без добавки. Также выявлено, что с ростом концентрации YSZ увеличивается температурный диапазон остановки усадки при фазовом переходе. Анализ плотностей компактов до и после спекания и результатов дилатометрических исследований показал, что главную роль в уплотнении материала играет II стадия усадки.

5. Преобладающим механизмом спекания для систем $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ ($n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt\%}$), обработанных при $P \geq 500 \text{ МПа}$, является объемная диффузия зерен. Однако при концентрации $\text{YSZ} \geq 5 \text{ wt\%}$ и $P = 300 \text{ МПа}$ главным механизмом спекания является зернограничная диффузия.

1. W. Zhang, Mater. Adv. **4**, 3140 (2023).
2. H. Luo, D. Han, J. Zhang, Sh. Wang, P. Liu, J. Eur. Ceram. Soc. **44**, 4216 (2024).
3. J.F. Justin, A. Jankowiak, Aerospacelab-Journal № 3, 1 (2011).
4. A.Z.A. Azhar, M.M. Ratnam, Z.A. Ahmad, J. Alloys Compd. **478**, 608 (2009).
5. N. Baluc, K. Abe, J.L. Boutard, V.M. Chernov, E. Diegele, S. Jitsukawa, A. Kimura, R.L. Klueh, A. Kohyama, R.J. Kurtz, R. Lasser, H. Matsui, A. Moslang, T. Muroga, G.R. Odette, M.Q. Tran, B. van der Schaaf, Y. Wu, J. Yu, S.J. Zinkle, Nucl. Fusion **47**, 696 (2007).

6. S.K. Avinashi, R.K. Mishra, Shweta, S. Kumar, A. Shamsad, S. Parveen, S. Sahu, S. Kumari, Z. Fatima, S.K. Yadav, M. Banerjee, M. Mishra, N. Mehta, C.R. Gautam, *Sci. Rep.* **15**, 3224 (2025).
7. S. Affatato, R. Torrecillas, P. Taddei, M. Rocchi, C. Fagnano, G. Ciapetti, A. Toni, *J. Biomed. Mater. Res.* **B78**, 76 (2006).
8. P. Palmero, *Nanomaterials* **5**, 656 (2015).
9. Z. Pędzich, G. Grabowski, A. Wojteczko, *Szkło i Ceramika* № 2, 20 (2018).
10. I.P. Shapiro, R.I. Todd, J.M. Titchmarsh, S.G. Roberts, *J. Eur. Ceram. Soc.* **31**, 85 (2011).
11. J.-H. Eom, Y.-K. Seo, Y.-W. Kim, S.-J. Lee, *Met. Mater. Int.* **21**, 525 (2015).
12. А.М. Абызов, *Стекло и керамика* **91**, № 8, 8 (2018).
13. P.K. Rao, P. Jana, M.I. Ahmad, P.K. Roy, *Ceram. Int.* **45**, 16054 (2019).
14. А.В. Малецкий, Т.Е. Константинова, Д.Р. Беличко, Г.К. Волкова, В.В. Бурховецкий, *Вопросы материаловедения* **106**, № 2, 127 (2021).
15. H. Wakily, *Colloidal Filtration of Alumina-Zirconia with Solid Oxide Additives: dissertation submitted in fulfillment of the requirements for the degree of master of engineering science* (2012).
16. A.V. Maletskyi, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova, D.R. Belichko, A.S. Doroshkevich, E. Popov, N. Cornei, B. Jasinska, Zh.V. Mezentsева, A.A. Tatarinova, M.N. Mirzayev, L.H. Khiem, I. Ristić, V. Teofilović, R. Balvanović, *Ceram. Int.* **49**, 16044 (2023).
17. A.V. Maletsky, D.R. Belichko, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova, A.S. Doroshkevich, A.I. Lyubchik, V.V. Burkhovetskiy, V.A. Aleksandrov, D. Mardare, C. Mita, D. Chicea, L.H. Khiem, *Ceram. Int.* **47**, 19489 (2021).
18. А.И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, ФИЗМАТ-ЛИТ, Москва (2005).
19. I. Danilenko, M. Lakusta, L. Loladze, G. Volkova, I. Popov, V. Glazunova, T. Konstantinova, *Results in Physics* **19**, 103495 (2020).
20. M. Lakusta, I. Danilenko, T. Konstantinova, G. Volkova, *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 238 (2016).
21. I. Danilenko, S. Prokhorenko, T. Konstantinova, L. Ahkozov, V. Burkhovetski, V. Glazunova, *World J. Eng.* **11**, № 1, 9 (2014).
22. R. Benavente, M.D. Salvador, F.L. Penaranda-Foix, E. Pallone, A. Borrell, *Ceram. Int.* **40**, 11291 (2014).
23. D.Yu. Kosyanov, A.A. Vornovskikh, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, A.A. Belov, A.A. Kosianova, A.N. Fedorets, A.A. Leonov, A.P. Zavjalov, S.A. Tikhonov, Y. Wang, Z. Cheng, X. Liu, J. Li, *J. Adv. Ceram.* **12**, 1015 (2023).
24. R. German, *Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles*, Elsevier (2014).
25. Дж. Андерсон, *Структура металлических катализаторов*, Мир, Москва (1978).
26. Н.Ф. Косенко, *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология* **54**, № 5, 3 (2011).
27. И.Л. Кнунянц, *Химическая энциклопедия. Том 1, Советская энциклопедия*, Москва (1988).

28. В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгуев, Оксиды с примесной разупорядоченностью. Состав, структура, фазовые превращения, Наука, Москва (1987).
29. E. Bernstein, M.G. Blanchin, R. Ravelle-Chapuis, J. Rodriguez-Carvajal, J. Mater. Sci. **27**, 6519 (1992).
30. R.C. Garvie, The Journal of Physical Chemistry **69**, 1238 (1965).
31. T. Mitsuhashi, M. Ichihara, U. Tatsuke, J. Am. Ceram. Soc. **57**, 97 (1974).
32. C. Legros, C. Carry, P. Bowen, H. Hofmann, J. Eur. Ceram. Soc. **19**, 1967 (1999).
33. S. Lartigue-Korinek, C. Legros, C. Carry, F. Herbst, J. Eur. Ceram. Soc. **26**, 2219 (2006).
34. M. Azar, P. Palmero, M. Lombardi, V. Garnier, L. Montanaro, G. Fantozzi, J. Chevalier, J. Eur. Ceram. Soc. **28**, 1121 (2008).

A.A. Zozulia, A.V. Maletskii, D.R. Belichko, G.K. Volkova, M.N. Iakimenko, L.V. Loladze, I.K. Nosolev

EFFECT OF HIGH HYDROSTATIC PRESSURE ON THE INITIAL STAGE OF SINTERING OF METASTABLE ALUMINA DOPED BY ZIRCONIUM DIOXIDE

The effect of processing of a nanopowder by high hydrostatic pressure (HHP) of 300, 500, 700 MPa and doping by stabilized zirconium dioxide ($\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol\% Y}_2\text{O}_3$ (YSZ)) on the initial stage of sintering of metastable phases of alumina $\gamma + \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. The morphology the structure and the phase composition of the nanopowders have been studied by X-ray structure analysis (XRSA), transmission electron microscopy (TEM) and Brunauer-Emmett-Teller method (BET). The linear contraction of the pressed samples is tested by the method of constant heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$ within the range from 20 to 1500°C . It is found that an increase if HHP is accompanied by reduced temperature of the start of the sintering of the compacts. According to the data of XRSA and dilatometric analysis, sintering is divided into two stages: contraction of polymorphic modifications of $\gamma + \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and densification of the stable phase of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The relation between increased concentration of doping and slowed down densification in the course of transition from the metastable phase of alumina to the stable one is found. The analysis of the densities before and after sintering has demonstrated that an increase in the concentration of doping YSZ combined with increased HHP results in reduction of the activation energy of sintering start Q . In the systems of $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$ ($n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt\%}$), processed by HHP at $P \geq 500 \text{ MPa}$, grain volume diffusion is the prevailing mechanism of sintering; the concentration of YSZ $n \geq 5 \text{ wt\%}$ and $P = 300 \text{ MPa}$ are associated with the grain boundary diffusion.

Keywords: metastable alumina, stabilized zirconium dioxide, high hydrostatic pressure, kinetics of sintering

Fig. 1. Scheme of phase transformations in an alumina system

Fig. 2. Diffractograms of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ powders after drying at $T \sim 200^\circ\text{C}$

Fig. 3. Diffractograms of the annealed at $T_{\text{ann}} = 1000^\circ\text{C}$ powder blends of $\gamma + \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$, where n , wt%: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 15

Fig. 4. Diffractograms of the annealed at $T_{\text{ann}} = 1200^{\circ}\text{C}$ (a) and $T_{\text{ann}} = 1300^{\circ}\text{C}$ (б) powder blends of $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + n\text{YSZ}$, where n , wt%: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 15

Fig. 5. TEM structures of nanopowders of $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a) and $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt\% YSZ}$ (б), annealed at $T_{\text{ann}} = 1000^{\circ}\text{C}$

Fig. 6. TEM structure of a nanopowder of $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt\% YSZ}$, отожженного при $T_{\text{ann}} = 1000^{\circ}\text{C}$

Fig. 7. Temperature dependences of contraction dL/L and contraction rate dL/dt of the samples of Al_2O_3 (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt\% YSZ}$ (б) under varied HHP

Fig. 8. Temperature dependences of contraction and contraction rate of the samples of Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ wt\% YSZ}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15 \text{ wt\% YSZ}$ under $P = 700 \text{ MPa}$

Fig. 9. Temperature dependences of contraction and contraction rate of the samples of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5 \text{ wt\% YSZ}$ under varied HHP

Fig. 10. Arrhenius graphs of the samples of $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ at varied relative density and varied compaction pressure P , MPa: ● – 300, ■ – 500, ▲ – 700

Fig. 11. Dependence of $\ln[T^{1.6}d(\Delta L/L_0)/dT]$ on $1/T$ in $\gamma+\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ under varied HHP processing P , MPa: ● – 300, ■ – 500, ▲ – 700

Fig. 12. Scheme of the HHP effect on the mechanism of the sintering and distribution of YSZ (at $n \geq 5 \text{ wt\%}$) in the alumina matrix: a – mechanism of GBD, б – $\text{GBD} < \text{VD}$, в – VD mechanism