

PACS: 81.20.Ev, 81.07.Wx, 81.20.Wk, 81.70.Pg

М.В. Лакуста, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова,  
И.К. Носолев, В.А. Глазунова

## ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКОВ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ОКСИДОМ КРЕМНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины

Статья поступила в редакцию 29 сентября 2016 года

*Исследована кинетика начальной стадии спекания нанопорошков тетрагонального диоксида циркония 3Y-TZP ( $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ) с добавкой 0.2 и 2 wt%  $SiO_2$ , полученных двумя способами: механическим смешиванием и совместным осаждением. Процесс усадки образцов на начальной стадии спекания изучен при помощи метода неизотермического спекания с постоянной скоростью нагревания. Выявлено, что в случае введения добавки  $SiO_2$  способом совместного осаждения доминирующий механизм спекания изменяется от объемной (ОД) к зернограничной (ЗГД) диффузии. При механическом смешивании нанопорошки 3Y-TZP с добавкой 0.2 и 2 wt%  $SiO_2$  спекаются при доминировании механизма ОД на начальной стадии спекания.*

**Ключевые слова:** спекание, тетрагональный диоксид циркония, механическая активация, механизмы спекания

*Досліджено кінетику початкової стадії спікання нанопорошків тетрагонального діоксиду цирконію 3Y-TZP ( $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ) з добавкою 0.2 і 2 wt%  $SiO_2$ , які було отримано двома способами: механічним змішуванням і спільним осадженням. Процес усадки зразків на початковій стадії спікання досліджено за допомогою методу неизотермічного спікання з постійною швидкістю нагрівання. Виявлено, що у випадку введення добавки  $SiO_2$  способом спільного осадження домінуючий механізм спікання змінюється від об'ємної (ОД) до зеренно-граничної (ЗГД) дифузії. При механічному змішуванні нанопорошки 3Y-TZP з добавкою 0.2 і 2 wt%  $SiO_2$  спікаються при домінуванні механізму ОД на початковій стадії спікання*

**Ключові слова:** спікання, тетрагональний діоксид цирконію, механічна активація, механізми спікання

### Введение

Известно, что материалы на основе диоксида циркония обладают уникальным сочетанием физико-механических свойств, таких как: высокая прочность и вязкость разрушения, химическая и радиационная стойкость, биологическая совместимость, ионная проводимость и др. Поэтому данные керамические материалы стали незаменимыми в различных отраслях техни-

ки. Их используют для производства экструзионных матриц, режущих инструментов, направляющих клапанов, а также для протезирования в хирургической ортопедии, стоматологии и др.

Поскольку для повышения свойств материалов на основе диоксида циркония требуются понимание процессов и контроль всех этапов производства керамических изделий, в настоящее время основной задачей при их изготовлении является оптимизация условий, методов получения нанопорошков, их компактирования и консолидации в процессе спекания. Механические свойства керамики в значительной степени определяются структурой диоксида циркония, которую можно изменять и контролировать, применяя к порошкам различные способы физического воздействия (ультразвук, механическую активацию, давление) или введение различных примесей. Микроструктура спеченного материала зависит от характеристик исходного порошка, микроструктуры сырой формовки, а также от процессов массопереноса при спекании [1].

Спекание является главной и заключительной технологической операцией в производстве керамики с необходимыми или заданными характеристиками. На процесс спекания диоксида циркония значительное влияние оказывают различные добавки, которые вводят разными способами на стадии получения нанопорошков. Добавки бывают двух типов: стабилизирующие высокотемпературные тетрагональную и кубическую фазы (например,  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ) и не являющиеся стабилизаторами, однако влияющие на процессы спекания, структуру и свойства получаемых материалов [2]. Добавки могут находиться в твердом растворе либо выделяться на границах зерен, тормозя рекристаллизацию на конечных стадиях спекания, способствуя уплотнению [3].

При исследовании нанопорошков особенно важна начальная стадия спекания, поскольку благодаря их высокой удельной поверхности процессы консолидации на данной стадии отличаются от таковых при спекании порошков микронных размеров.

Кинетику начальной стадии спекания стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония изучали многие ученые [4–7]. К. Мацуи, Й. Сакка, И. Мака установили, что малые концентрации добавок ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ) вызывают ускорение процессов спекания в нанопорошках  $Y-TZP$  производства фирмы «Tosoh». Добавки приводят к смене механизмов спекания на начальной стадии благодаря переходу от ЗГД к ОД, обеспечивая увеличение скорости уплотнения нанопорошков и уменьшение энергии активации спекания [6,7]. Во всех указанных работах авторы стремятся получить такие составы нанопорошков на основе диоксида циркония, чтобы спекание на начальной стадии протекало с преобладанием механизма ОД. При этом исследователи, как правило, уделяют внимание рассмотрению влияния одного фактора – примеси, не учитывая воздействия механической активации, хотя

в процессе производства нанопорошков примеси они вводят механическим смешиванием.

В наших работах мы пытаемся определить степень влияния и примесей, и длительности механической обработки на процессы спекания. Это возможно осуществить при использовании метода совместного осаждения материала матрицы и добавки.

Ранее нами было выявлено [8], что нанопорошки 3Y–TZP, приготовленные методом совместного осаждения (без дополнительных обработок), спекаются по механизму ОД, а нанопорошки TZ–3Y фирмы Tosoh, полученные методом гидролиза – по механизму ЗГД. Было установлено, что в нанопорошках с одинаковым химическим составом и начальными характеристиками различие доминирующих механизмов спекания обусловлено также и механической активацией порошков TZ–3Y Tosoh.

Цель данного исследования – определение влияния добавки SiO<sub>2</sub> разной концентрации и способа ее введения на кинетику начальной стадии спекания нанопорошков тетрагонального диоксида циркония 3Y–TZP.

### Методика эксперимента

В данной работе объектами исследования являются нанопорошки тетрагонального диоксида циркония, стабилизированные 3 mol% оксида иттрия, 3Y–TZP (ZrO<sub>2</sub>–3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) с добавкой 0.2 и 2 wt% SiO<sub>2</sub> и без нее.\* Добавку вводили двумя способами:

1) совместным осаждением [8] – получены нанопорошки 3Y–TZP + 0.2 wt% SiO<sub>2</sub> и 3Y–TZP + 2 wt% SiO<sub>2</sub>;

2) механическим смешиванием и помолом в планетарной мельнице в течение 4 h (powder mixing milling for 4 h – PММ4) – нанопорошки PММ4–3Y–TZP + 0.2 wt% SiO<sub>2</sub> и PММ4–3Y–TZP + 2 wt% SiO<sub>2</sub>.

Кроме того, с целью определения степени влияния механической активации путем механического помола в течение 4 h (powder milling for 4h – PМ4) нанопорошка 3Y–TZP получен порошок PМ4–3Y–TZP.

Все приготовленные нанопорошки прокаливали при температуре 1000°C в течение 2 h. Далее их подвергали высокому гидростатическому прессованию с давлением 300 МПа. Эти режимы термической обработки давлением идентичны тем, что рекомендованы и применяются при работе с порошками фирмы Tosoh. Для дилатометрических исследований подготовлены образцы с размерами Ø6 mm × 12 mm.

Удельную площадь поверхности измеряли методом Брунауэра–Эммета–

---

\* Все исследуемые нанопорошки были получены в отделе физического материаловедения Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина НАН Украины.

Теллера (БЭТ) на приборе типа «SORBI-4» с погрешностью ~ 5%. Структурно-фазовый состав всех нанопорошков и области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей исследовали рентгенодифракционным методом на установке ДРОН-3 в отфильтрованном медном излучении. Микроструктуру порошков изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-200A.

Степень усадки спекающихся порошковых прессовок получали при помощи dilatометра NETZSCH DIL 402 PC, откалиброванного по стандартному образцу из  $Al_2O_3$ . Измерения линейной усадки спрессованных образцов проводили по методу постоянной скорости нагрева в диапазоне от комнатной температуры до  $1500^\circ C$  с различными скоростями нагревания (2.5, 5, 10,  $20^\circ C/min$ ). При достижении температуры  $1500^\circ C$  образец охлаждали с постоянной скоростью. Термическое расширение для каждого образца корректировали по кривой охлаждения методом, описанным в статье [7].

С целью определения механизмов начальной стадии спекания нанопорошков на основе диоксида циркония был проведен dilatометрический анализ при помощи метода, применяемого для данных линейных усадок образцов, полученных при постоянной скорости нагревания [8]. Для определения энергии активации спекания  $Q$  использовали аналитическое уравнение, выведенное В. Вэнгом и Р. Раем:

$$Tc \frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{F'(\rho, n)} \frac{K\gamma\Omega D}{kTa^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $T$  – температура;  $c$  – скорость нагревания,  $^\circ C/min$ ;  $\rho$  – плотность;  $F'(\rho, n)$  – функция плотности, которая зависит от  $n$ ;  $n, p$  – параметры порядка зависимости диффузионного механизма;  $K$  – численная константа;  $\gamma$  – поверхностная энергия;  $\Omega$  – атомный объем;  $D$  – коэффициент диффузии;  $k$  – постоянная Больцмана;  $a$  – радиус частиц;  $Q$  – энергия активации спекания;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (1) было линеаризировано путем логарифмирования, и из графика Аррениуса была рассчитана величина  $Q$ .

На начальном этапе спекания (усадка не превышает 4%) изменение размера зерен незначительно, и  $\rho = const$ . Что же касается доминирующего механизма спекания (который определяют по величине параметра  $n$ ), мы установили его при помощи уравнения, выведенного В. Янгом и И. Катлером:

$$\frac{d(\Delta L/L_0)}{dT} = \left(\frac{K\gamma_s\Omega D_0 R}{ka^p c Q}\right)^n \left(\frac{nQ}{RT^{2-n}}\right) \exp\left(-\frac{nQ}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta L = L_0 - L$  – изменение длины образца,  $L_0$  – начальная длина образца,  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель. Известно, что при  $n = 1$  преобладает механизм вязкого течения, при  $n = 1/2$  – механизм ОД, при  $n = 1/3$  – механизм ЗГД.

Результаты и обсуждение

Результаты исследований, полученные при помощи электронной микроскопии и дилатометрического анализа, представлены на рис. 1–4, чтобы наглядно показать влияние разной концентрации добавок SiO<sub>2</sub> и способа их введения на структуру и кинетику спекания нанопорошков 3Y–TZP. В табл. 1 приведены характеристики исследуемых нанопорошков с добавкой SiO<sub>2</sub>, введенной совместным осаждением и механическим смешиванием, и без нее. Обнаружено, что самое большое влияние добавка оказывает в случае ее концентрации 2 wt% при введении способом соосаждения – приводит к уменьшению размеров ОКР и увеличению удельной площади поверхности. Добавка 0.2 wt% SiO<sub>2</sub> несущественно влияет на эти характеристики.

Таблица 1

Характеристики нанопорошков 3Y–TZP с добавкой SiO<sub>2</sub> и без нее, полученных способами соосаждения и механического смешивания

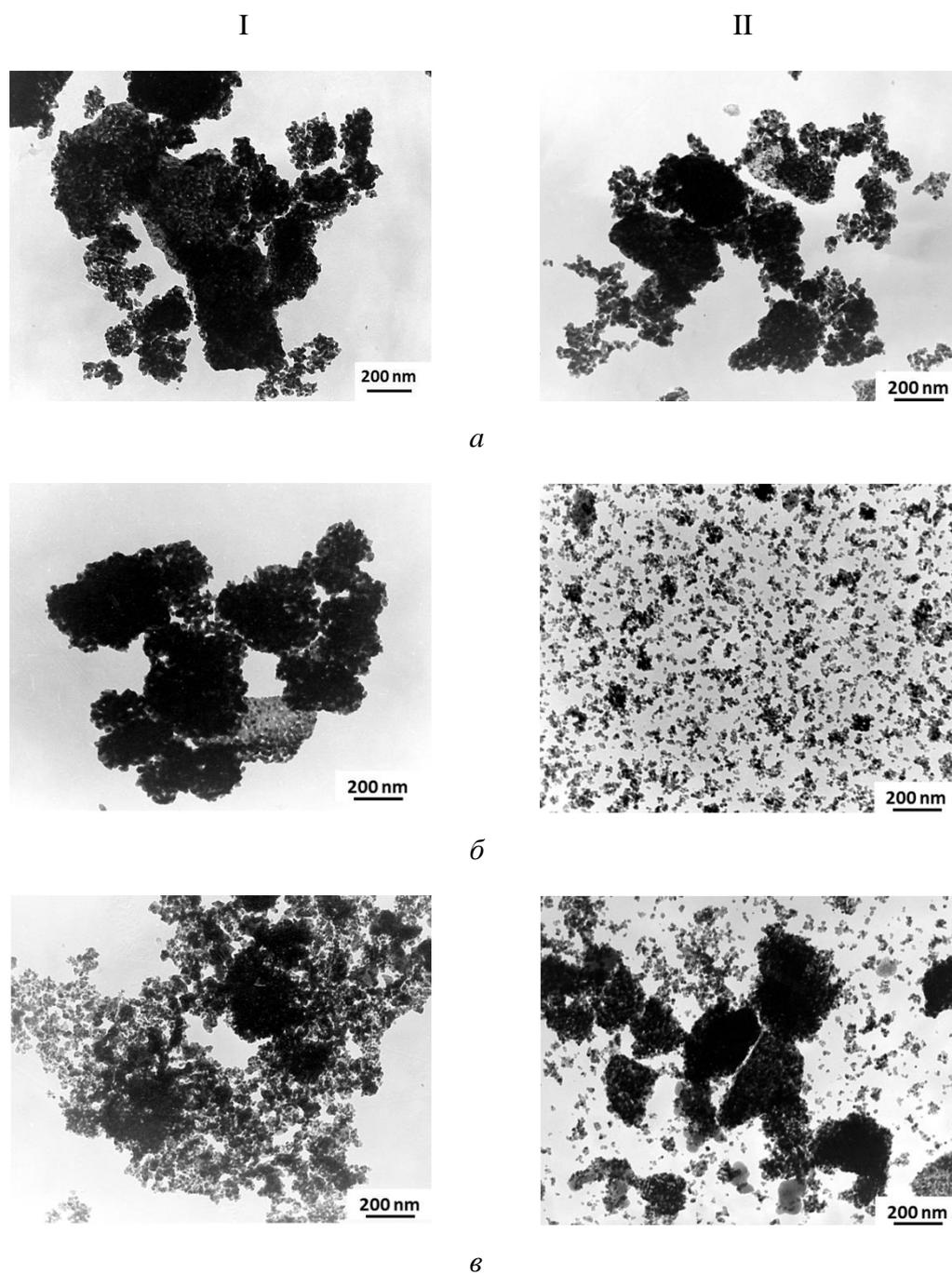
Нанопорошки	$S_{БЭТ}, m^2/g$	$\langle D_{ОКР} \rangle, nm$	Фазовый состав*
3Y–TZP	14.2	31.5	4% М + Т
3Y–TZP–0.2 wt% SiO <sub>2</sub>	12.1	31.5	2% М + Т
3Y–TZP–2 wt% SiO <sub>2</sub>	20	22	100% Т
PM4–3Y–TZP	14.2	31.5	8% М + Т
PMM4–3Y–TZP–0.2 wt% SiO <sub>2</sub>	17.6	31.5	6% М + Т
PMM4–3Y–TZP–2 wt% SiO <sub>2</sub>	19.4	29	9% М + Т

\* М, Т – соответственно моноклинная и тетрагональная фазы.

На рис. 1, I представлены изображения структуры нанопорошков 3Y–TZP с добавкой и без нее, полученные методом ПЭМ. Из рис. 1, I, a видно, что нанопорошок без добавок имеет значительный уровень агломерации, причем агломераты мягкие, легко разрушаемые механическими воздействиями, так как они связаны между собой слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Добавка 0.2 wt% SiO<sub>2</sub> практически не влияет на структуру нанопорошка 3Y–TZP (рис. 1, I, б), а с увеличением концентрации добавки до 2 wt% вызывает существенное уменьшение степени агломерации (рис. 1, I, в).

Изображения структуры нанопорошков PM4–3Y–TZP показаны на рис. 1, II. Видно, что механическая активация приводит к уменьшению степени агломерации. Комплекс двух факторов – введения добавки SiO<sub>2</sub> и механической активации – оказывает значительное влияние на структуру

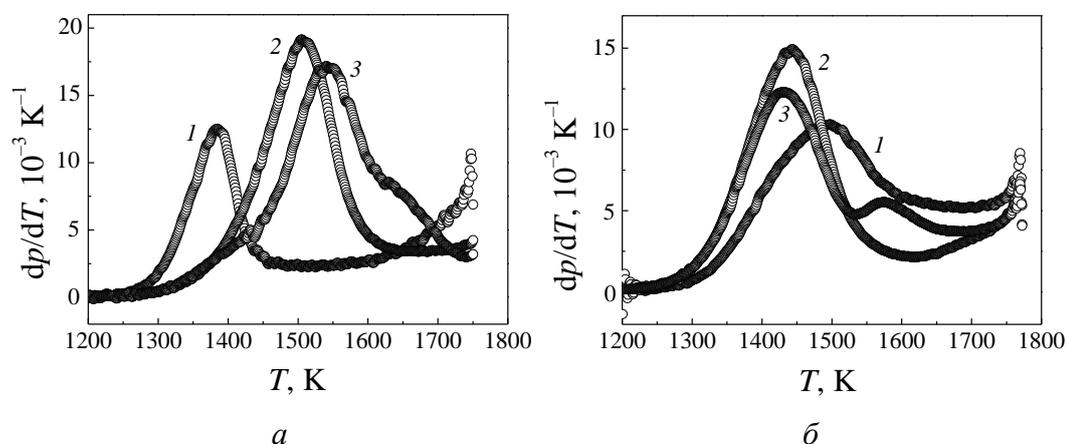
нанопорошка – приводит к равномерному распределению частиц по размерам. Структура нанопорошков PMM4–3Y–TZP + 0.2 wt% SiO<sub>2</sub> характеризу-



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения структуры нанопорошков, полученных способами соосаждения (I) и механического смешивания с помолом в течение 4 h (II): I,*a*, II,*a* – соответственно 3Y–TZP и PM4–3Y–TZP; I,*б*, II,*б* – соответственно 3Y–TZP–0.2 wt% SiO<sub>2</sub> и PMM4–3Y–TZP–0.2 wt% SiO<sub>2</sub>; I,*в*, II,*в* – соответственно 3Y–TZP–2 wt% SiO<sub>2</sub> и PMM4–3Y–TZP–2 wt% SiO<sub>2</sub>

ется самой низкой степенью агломерации и равномерным распределением добавки  $\text{SiO}_2$  (рис. 1,II,б). В структуре порошка PMM4–3Y–TZP + 2 wt%  $\text{SiO}_2$  распределение добавки неравномерное, при этом сохраняется незначительная степень агломерации. Таким образом, установлено, что в порошке PMM4–3Y–TZP + 0.2 wt%  $\text{SiO}_2$  добавка равномерно распределяется в его структуре и оказывает значительное влияние на его характеристики.

Кинетика спекания исследуемых нанопорошков представлена на рис. 2. Зависимости скорости уплотнения от температуры нанопорошков 3Y–TZP без добавки и с добавками 0.2 и 2 wt%  $\text{SiO}_2$ , введенными соосаждением, показаны на рис. 2,а. Образец без добавки достигает максимальной скорости уплотнения при гораздо более низкой температуре, чем образцы с добавкой. Это свидетельствует о том, что он спекается быстрее образцов с добавкой. Кривые уплотнения нанопорошков 3Y–TZP–0.2 wt%  $\text{SiO}_2$  и 3Y–TZP–2 wt%  $\text{SiO}_2$  смещены в сторону более высоких температур. При этом чем выше концентрация добавки, тем к более высоким значениям температуры смещены кривые.

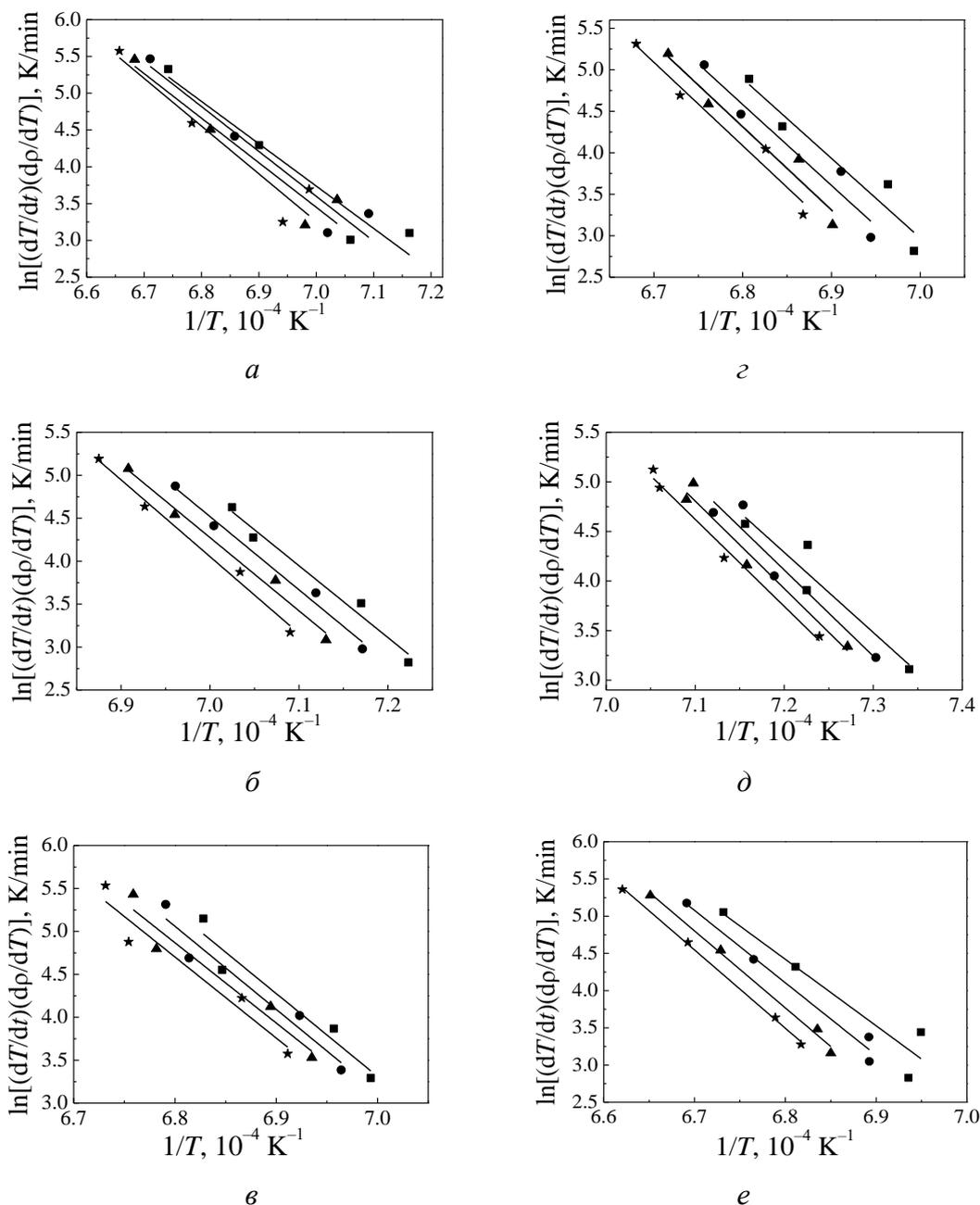


**Рис. 2.** Зависимость скорости уплотнения от температуры для образцов, полученных способами соосаждения (а) и механического смешивания с помолем в мельнице в течение 4 h (б) при скорости нагрева  $c = 2.5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ : а: 1 – 3Y–TZP, 2 – 3Y–TZP–0.2 wt%  $\text{SiO}_2$ , 3 – 3Y–TZP–2 wt%  $\text{SiO}_2$ ; б: 1 – PMM4–3Y–TZP, 2 – PMM4–3Y–TZP–0.2 wt%  $\text{SiO}_2$ , 3 – PMM4–3Y–TZP–2 wt%

На рис. 2,б показана кинетика спекания нанопорошков, полученных механическим смешиванием с помолом в течение 4 h. Как видим, кривые уплотнения образцов ведут себя совершенно иначе, чем кривые, представленные на рис. 2,а. Порошки с добавками 0.2 и 2 wt%  $\text{SiO}_2$ , полученные способом механического смешивания, достигают максимальной скорости уплотнения при более низких температурах, чем нанопорошок PMM4–3Y–TZP без добавки, но подверженный механической активации. Это говорит о том, что порошки с добавками спекаются быстрее.

В табл. 2 приведены величины параметра  $n$ , который определяет меха-

низмы спекания, преобладающие на начальной стадии, и энергии активации спекания для всех исследуемых нанопорошков. Представленные результаты были получены при помощи дилатометрических данных и метода, применяемого при спекании с постоянной скоростью нагрева, и графиков Аррениуса (рис. 3).



**Рис. 3.** Графики Аррениуса всех исследованных образцов: 3Y-TZP (а), 3Y-TZP-0.2 wt% SiO<sub>2</sub> (б), 3Y-TZP-2 wt% SiO<sub>2</sub> (в), PM4-3Y-TZP (г), PMM4-3Y-TZP-0.2 wt% SiO<sub>2</sub> (д), PMM4-3Y-TZP-2 wt% SiO<sub>2</sub> (е), построенные для оценки механизма спекания при различных значениях относительной плотности  $\rho$ , %: ■ – 50, ● – 51, ▲ – 52, ★ – 53

Таблица 2

Величина параметра  $n$ , энергия активации спекания  $Q$   
и механизм спекания для нанопорошков

Нанопорошки	$n$	$Q$ , kJ/mol	Механизм спекания
3Y-TZP	1/2	667	ОД
3Y-TZP-0.2 wt% SiO <sub>2</sub>	1/3	830	ЗГД
3Y-TZP-2 wt% SiO <sub>2</sub>		767	
PM4-3Y-TZP	1/2	747	ОД
PMM4-3Y-TZP-0.2 wt% SiO <sub>2</sub>		680	
PMM4-3Y-TZP-2 wt% SiO <sub>2</sub>		660	

Как видно из таблицы, и добавка, и способ ее введения оказывают существенное влияние на кинетику и механизмы, доминирующие на начальной стадии спекания.

Добавка SiO<sub>2</sub>, введенная методом соосаждения, приводит к изменению механизма на начальной стадии спекания от ОД к ЗГД, что объясняет смещение кривых уплотнения в сторону более высоких температур, как показано на рис. 2,а. Преобладание ЗГД скорее всего связано с тем, что при повышении температуры спекания добавка, которая была распределена в структуре 3Y-TZP, диффундирует на границы зерен, формируя межкристаллитные сегрегации. Образец 3Y-TZP без добавки спекается благодаря преобладанию механизма ОД, поэтому скорость его спекания выше. Что касается нанопорошков, полученных механическим смешиванием, то 4-часовой помол исходного нанопорошка 3Y-TZP не влияет на доминирующий механизм спекания, но тем не менее приводит к увеличению энергии активации от 667 до 747 kJ/mol. Механическая активация обеспечивает равномерное распределение добавки SiO<sub>2</sub> в структуре 3Y-TZP и активацию поверхности нанопорошков. Поэтому нанопорошки с добавками спекаются благодаря доминированию механизма ОД, что является причиной снижения энергии активации спекания и ускорения процессов уплотнения порошков.

### Выводы

В результате проведенных исследований были выявлены закономерности и механизмы спекания на начальной стадии в нанопорошках тетрагонального диоксида циркония, легированных добавкой 0.2 и 2 wt% SiO<sub>2</sub>, введенной совместным осаждением и механическим смешиванием. Установлено, что и способ введения добавки, и сама добавка оказывают существенное влияние

на структуру, фазовый состав, степень агломерации, а также на механизмы и кинетику спекания нанопорошков 3Y–TZP.

Добавка SiO<sub>2</sub> при концентрациях 0.2 и 2 wt%, введенная в 3Y–TZP совместным осаждением, приводит к изменению доминирующего на начальной стадии спекания механизма от ОД к ЗГД. Обнаружено, что для изменения механизма спекания и скорости уплотнения достаточно всего лишь 0.2 wt% SiO<sub>2</sub>. Показано, что механическая активация в течение 4 h несущественно влияет на кинетику спекания нанопорошка PM4–3Y–TZP, помол не приводит к изменению механизма спекания, но является причиной увеличения энергии активации спекания.

Нанопорошки PMM4–3Y–TZP + 0.2 wt% SiO<sub>2</sub> и PMM4–3Y–TZP + 2 wt% SiO<sub>2</sub>, полученные методом механического смешивания, спекаются по механизму ОД. Установлено, что суммарное влияние двух факторов – добавки и механической активации поверхности нанопорошков – приводит к ускорению процесса спекания.

1. В.В. Скороход, Ю.М. Солонин, И.В. Уварова, Химические, диффузионные реологические процессы и технология порошковых материалов, Наукова думка, Киев (1990).
2. Я.Е. Гегузин, Физика спекания, Наука, Москва (1967).
3. В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов, Керамика из высокоогнеупорных окислов, Металлургия, Москва (1977).
4. G. Suarez, Y. Sakka, *Ceramics International* **36**, 879 (2010).
5. K. Maca, M. Trunec, P. Dobsak, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10**, 84 (2005).
6. K. Matsui, *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 2534 (2008).
7. K. Matsui, K. Tanaka, N. Enomoto, J. Hojo, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **114**, 763 (2006).
8. M. Lakusta, I. Danilenko, T. Konstantinova, G. Volkova, *Nanoscale Research Letters* **11**, 238 (2016).

M.V. Lakusta, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova, I.K. Nosolev, V.A. Glazunova

## FEATURES OF SINTERING OF SILICA-DOPED TETRAGONAL ZIRCONIA NANOPOWDERS

The kinetics of the initial sintering stage of tetragonal zirconia nanopowders 3Y–TZP (ZrO<sub>2</sub>–3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with the addition of SiO<sub>2</sub> (concentrations of 0.2 and 2 wt %) is studied. The nanopowders are obtained in two ways: mechanical mixing and co-precipitation methods. The shrinkage of the compacts at the initial sintering stage is tested by non-isothermal sintering at the constant rate of heating. It is found that in the case of SiO<sub>2</sub> doping by co-precipitation method, the predominant sintering mechanism is changed from the volume diffusion (VD) to the grain boundary diffusion (GBD). The SiO<sub>2</sub> – doped nanopowders 3Y–TZP (0.2 and 2 wt% SiO<sub>2</sub>) produced by mechanical mixing are sintered under the predominance of the VD mechanism at the initial sintering stage.

**Keywords:** sintering, tetragonal zirconia, mechanical activation, sintering mechanisms

**Fig. 1.** TEM-images of the structures of nanopowders produced by co-precipitation (I) and mechanical mixing accompanied by grinding for 4 h (II): I,*a*, II,*a* – are 3Y-TZP and PM4-3Y-TZP, respectively; I,*б*, II,*б* – 3Y-TZP-0.2 wt% SiO<sub>2</sub> and PMM4-3Y-TZP-0.2 wt% SiO<sub>2</sub>, respectively; I,*в*, II,*в* – 3Y-TZP-2 wt% SiO<sub>2</sub> and PMM4-3Y-TZP-2 wt% SiO<sub>2</sub>, respectively

**Fig. 2.** Temperature dependence of the compression speed of the samples produced by co-precipitation (*a*) and mechanical mixing accompanied by grinding for 4 h (*б*) at the rate of heating  $c = 2.5$  °C/min: *a*: 1 – 3Y-TZP, 2 – 3Y-TZP-0.2 wt% SiO<sub>2</sub>, 3 – 3Y-TZP-2 wt% SiO<sub>2</sub>; *б*: 1 – PM4-3Y-TZP, 2 – PMM4-3Y-TZP-0.2 wt% SiO<sub>2</sub>, 3 – PMM4-3Y-TZP-2 wt% SiO<sub>2</sub>

**Fig. 3.** Arrhenius plots of all tested samples: 3Y-TZP (*a*), 3Y-TZP-0.2 wt% SiO<sub>2</sub> (*б*), 3Y-TZP-2 wt% SiO<sub>2</sub> (*в*), PM4-3Y-TZP (*г*), PMM4-3Y-TZP-0.2 wt% SiO<sub>2</sub> (*д*), PMM4-3Y-TZP-2 wt% SiO<sub>2</sub> (*е*) that are drawn to estimate the sintering mechanism at the varied relative density  $\rho$ , %: ■ – 50, ● – 51, ▲ – 52, ★ – 53