

Д. ф.-м. н. Э. С. Двилис, В. Д. Пайгин (✉), к. ф.-м. н. С. А. Степанов,
д. т. н. О. Л. Хасанов, к. ф.-м. н. Д. Т. Валиев, д. ф.-м. н. Е. Ф. Полисадова,
В. Ваганов, Т. Р. Алишин, к. х. н. Д. В. Дудина

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

УДК 666.3:546.831-31]:621.039.542.33

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ YSZ-КЕРАМИКИ

Прозрачная керамика с субмикронным размером зерен на основе кубического иттрий-стабилизированного ZrO_2 получена методом электроимпульсного плазменного спекания в диапазоне 1200–1400 °С при относительно низком давлении подпрессовки (100 МПа). Образцы керамики показали высокое светопропускание в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Приведены упруго-пластические свойства и микроструктура керамики, обсуждена взаимосвязь оптических и упругопластических характеристик, а также микроструктуры.

Ключевые слова: иттрий-стабилизированный диоксид циркония (YSZ), прозрачная керамика, электроимпульсное плазменное спекание (SPS), оптические свойства, механические свойства.

Диоксид циркония широко применяется в различных областях науки и техники. Он сочетает высокие механические и эксплуатационные свойства, такие как повышенные твердость и ударная вязкость, низкая теплопроводность, химическая инертность до 2000 °С. Добавка Y_2O_3 (от 8 мол. %) позволяет стабилизировать ZrO_2 в высокотемпературной кубической модификации и приводит к возникновению кислородных вакансий. Это улучшает ионную проводимость и делает возможным применение стабилизированного ZrO_2 в качестве электролита для твердотельных топливных элементов. Благодаря уникальным оптическим свойствам керамика на основе кубического иттрий-стабилизированного ZrO_2 (YSZ) в настоящее время вызывает большой интерес в качестве прозрачного материала [1]. В частности, YSZ обладает высоким показателем преломления (~2,2), что позволяет существенно снизить хроматические аберрации; он прозрачен для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн (от ближней ультрафиолетовой (УФ) до ближней инфракрасной (ИК) области спектра включительно), что делает его перспективным материалом для оптического приборостроения [2], и сочетает высокие оптические, механические и эксплуатационные свойства.

Современные исследования показывают, что электроимпульсное плазменное спекание (SPS) является эффективным методом полу-

чения высокоплотной прозрачной керамики с субмикронным размером зерен [1, 3]. Показано, что оптически прозрачная YSZ-керамика может быть получена методом SPS при различных режимах. Авторам публикаций [4, 5] удалось получить прозрачную YSZ-керамику при давлении подпрессовки 400 МПа и температуре 1100 °С, значение коэффициента светопропускания которой при длине волны $\lambda = 600$ нм (T_{RIT}) составило 42 % при толщине около 1 мм. Получена [6] полупрозрачная YSZ-керамика при давлении подпрессовки 600 МПа и температуре 1000 °С с коэффициентом светопропускания около 32 % при $\lambda = 600$ нм и толщине 1 мм. Сообщается [7, 8] о получении YSZ-керамики при температуре 1200 °С и существенно меньшем давлении подпрессовки — 141 МПа с коэффициентом светопропускания около 48 % при $\lambda = 600$ нм и толщине около 0,85 мм. При температуре 1300 °С и давлении подпрессовки 100 МПа получена YSZ-керамика с коэффициентом светопропускания около 23 % при $\lambda = 600$ нм и толщине 0,6 мм [9].

Упругопластические свойства прозрачной YSZ-керамики, как и влияние на них параметров SPS-спекания, практически не изучены. В имеющихся на сегодняшний день сообщениях дается лишь оценка тех или иных упругопластических свойств. Так, критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} прозрачного кубического ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , составил, по данным [8], 3 МПа·м^{1/2}. Твердость YSZ-керамики, по данным [6], равна 13,3 ГПа, что на 3 % меньше твердости монокристаллического аналога. В статье [10] указана комплексная оценка механических и оптических свойств



В. Д. Пайгин
E-mail: vpaygin@mail.ru

YSZ-керамики, но не представлены их зависимости от режимов изготовления.

Несмотря на сравнительно большое число публикаций, посвященных прозрачной керамике на основе ZrO_2 , исследований ее количественной взаимосвязи между структурными, оптическими и упругопластическими свойствами практически не проводилось. Было предложено [11] использовать коэффициенты уравнения аппроксимации кривой зависимости оптической плотности от длины волны в качестве критериев оптимизации параметров SPS-спекания, позволяющих количественно охарактеризовать спектры светопропускания YSZ-керамики и адекватно сопоставить их с упругопластическими характеристиками и микроструктурой, а также оценить влияние тех или иных параметров SPS-консолидации на свойства керамики.

Цель настоящей работы — исследование взаимосвязи оптических свойств прозрачной YSZ-керамики, ее микроструктуры и упругопластических характеристик, а также влияние температуры SPS-спекания на ее упругопластические свойства и микроструктуру.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Прозрачная керамика была изготовлена из коммерческого нанопорошка иттрий-стабилизированного ZrO_2 (TZ-10YS) производства TOSOH Corp. (Япония). Характеризацию используемого нанопорошка осуществляли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на установке JSM-7500FA (JEOL, Япония), лазерной дифракции (SALD-7101, Shimadzu, Япония) и рентгенофазового анализа (XRD-7000, Shimadzu, Япония). Результаты показали, что нанопорошок состоит из частиц размерами от 50 до 184 нм и их агломератов размерами до нескольких десятков микрон. Удельная поверхность нанопорошка, измеренная методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), составила $5,13 \text{ м}^2/\text{г}$, что в сферическом приближении соответствует среднему диаметру частиц 196 нм. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что порошок полностью состоит из кубического ZrO_2 ; посторонних примесей не обнаружено. Анализ уширения рефлексов экспериментальной рентгенограммы позволил определить средний размер областей когерентного рассеяния на уровне 172 нм. Примеси, обнаруженные в порошке методом энергодисперсионного элементного анализа, находятся в пределах заявленной производителем чистоты материала.

Прозрачная керамика на основе ZrO_2 была получена методом SPS на установке SPS-515S (SPS Syntex Inc., Япония) в вакууме при остаточном давлении не более 10^{-3} Па в диапазоне от 1200 до 1400 °C. Нагрев от комнатной температуры до 1000 °C осуществляли со скоростью 15 °C/мин, от 1000 °C до температуры спекания — со скоростью 10 °C/мин; продолжительность

изотермической выдержки 10 мин; скважность импульсов 3:1. Давление подпрессовки порошка в графитовой пресс-форме в процессе спекания изменялось: при приближении к заданной температуре спекания давление подпрессовки поднимали от 20 до 100 МПа и снижали по окончании изотермической выдержки; скорость изменения давления подпрессовки 4,5 МПа/мин. Температуру в ходе спекания контролировали высокотемпературным пирометром на дне технологического отверстия, расположенного на боковой поверхности графитовой пресс-формы.

В результате SPS-спекания были получены прозрачные керамические образцы цилиндрической формы диаметром 14 и высотой 1,5 мм. Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием. Для восстановления количественного соотношения между кислородом и цирконием и уменьшения концентрации дефектов, связанных с кислородными вакансиями, образовавшимися в процессе SPS, полученные образцы отжигали в воздушной атмосфере при 900 °C в течение 4 ч [4, 5]. Дальнейшие исследования керамики проводили после механической полировки ее торцевых поверхностей на шлифовально-полировальной системе EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия) с применением алмазных суспензий MetaDi (Buehler, Германия). Морфологию структуры керамики оценивали по СЭМ-изображениям поверхности ее скола при помощи свободно-распространяемого программного обеспечения ImageJ. Упругопластические свойства и микротвердость образцов определяли методом Виккерса по стандартной методике на ультрамикротвердомере DUN-211S (Shimadzu, Япония) при нагрузке 1,96 Н, показатель K_{IC} рассчитывали на основе измерения длин радиальных трещин, образующихся при индентировании, по формуле Ниихара [12].

Оптические свойства образцов исследовали в УФ-, видимой и ближней ИК-областях спектра с использованием двулучевого сканирующего спектрофотометра СФ-256 УВИ (190–1100 нм, ЛОМО, Россия). Поиск количественных критериев оптического качества керамики осуществляли путем обработки полученных спектров светопропускания по уравнению, связывающему оптическую плотность образца D с его толщиной h и длиной волны λ через постоянные коэффициенты: k , характеризующий интенсивность уменьшения D с увеличением λ (количественно равен h материала, на которой поток света с λ в e раз больше левой границы спектра пропускания ослабляется в 10 раз), и $h_{0,1}$, характеризующий h образца, на которой излучение с длиной волны λ (в настоящей работе $\lambda = 600 \text{ нм}$) ослабевает в 10 раз:

$$\frac{D}{h} = \frac{1}{k \cdot \ln\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right) + h_{0,1}}.$$

Максимальные значения коэффициентов k и $h_{0,1}$ характеризуют образцы с лучшими оптиче-

скими свойствами, а их производство является комплексным критерием качества и позволяет количественно охарактеризовать спектр светопропускания образцов YSZ-керамики [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические свойства. Результаты исследований спектров светопропускания в диапазоне λ от 250 до 1100 нм образцов показаны на рис. 1. В УФ-области спектра образцы показывают прозрачность до 10 %. В видимой и ближней ИК-областях спектра полученная YSZ-керамика показывает хорошую прозрачность, коэффициент светопропускания при $\lambda = 600$ нм составил 50,6 %, что на 2 % выше, чем у керамики аналогичного состава, полученной методом SPS разными исследователями [4–9]. Левая граница светопропускания образцов лежит в области около 350 нм. На основе полученных спектров были определены постоянные коэффициенты уравнения (1), значения которых представлены в табл. 1.

Известно [4–9], что температура спекания значительно влияет на оптические свойства YSZ-керамики. В наших экспериментах максимум светопропускания 50,6 % и наибольшее значение параметра $k \cdot h_{0,1}$ уравнения (1), которое составило 3,13 мм², наблюдается при 1300 °С, однако отклонение от этого оптимума в любую сторону приводит к существенному уменьшению светопропускания и ухудшению оптического качества

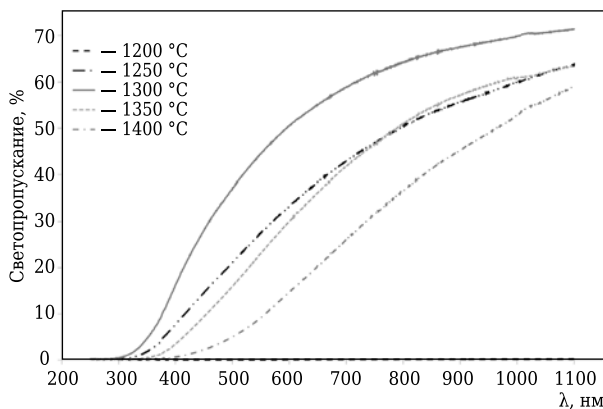


Рис. 1. Спектры светопропускания образцов YSZ-керамики, изготовленных при разных температурах

Таблица 1. Плотность $\rho_{\text{отн}}$ и параметры оптического качества керамики на основе ZrO_2 , синтезированной при различных температурах T SPS-спекания

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$T_{\text{РП}} \lambda = 600 \text{ нм}, \%$	$k, \text{мм}$	$h_{0,1}, \text{мм}$	$k \cdot h_{0,1}, \text{мм}^2$
1200	94,62	0,09	0,01	0,15	0,01
1250	98,92	33,36	1,48	1,02	1,51
1300	99,80	50,67	2,11	1,48	3,13
1350	98,99	30,03	1,70	1,08	1,84
1400	99,24	14,78	0,96	0,57	0,55

YSZ-керамики. Практически полное отсутствие прозрачности YSZ-керамики, полученной при 1200 °С, объясняется остаточной пористостью (~5,4 %), оказывающей критическое влияние на светопропускание [13]. Таким образом, повышение прозрачности YSZ-керамики возможно за счет оптимизации технологических параметров SPS-спекания.

Микроструктура. Анализ морфологии структуры образцов по результатам СЭМ (рис. 2) обнаружил преимущественно транскристаллитный характер разрушения керамики, свидетельствующий о высокой прочности межзеренных границ.

Повышение температуры SPS-спекания от 1200 до 1400 °С приводит к увеличению средних размеров зерна $\langle D \rangle$ от 307 нм до 1,766 мкм. Рост зерен происходит по показательному закону (рис. 3) с достоверностью аппроксимации 96,2 %. Такой характер изменения $\langle D \rangle$ можно объяснить следующим. При относительно низких (для SPS) скоростях нагрева и температуре 1200 °С (см. рис. 2, а), по-видимому, процесс спекания не завершается до конца, в связи с чем размеры зерен остаются на уровне размеров агломератов исходного порошка, а образцы имеют низкую плотность (см. табл. 1). При 1250 и 1300 °С (см. рис. 2, б, в) уплотнение происходит более интенсивно, рост зерен несколько ускоряется, в результате чего происходит увеличение их размеров, не выходящее за пределы субмикронного диапазона. При 1350 °С (см. рис. 2, г) уплотнение спекаемого материала ограничивается процессами интенсивного роста зерен и локальной рекристаллизации. При 1400 °С (см. рис. 2, д) интенсивность процессов рекристаллизации увеличивается; происходит значительный рост зерен без дальнейшего уплотнения. Таким образом, температура спекания существенно влияет на размер зерен керамики, что согласуется с ранее полученными результатами [9, 14].

Наиболее полное и равномерное уплотнение YSZ-керамики с сохранением субмикронных размеров зерен ($\langle D \rangle = 530$ нм) наблюдается при 1300 °С (см. рис. 3). Можно заключить, что SPS-спекание при относительно низких давлениях подпрессовки (100 МПа) и температуре (1300 °С) обеспечивает получение прозрачной субмикрокристаллической керамики с высокими оптическими свойствами ($k \cdot h_{0,1} = 3,13$ мм²). Зависимость $k \cdot h_{0,1}$ от $\langle D \rangle$ носит экстремальный характер с выраженным максимумом в середине субмикронного диапазона размеров зерен в области 530 нм. С увеличением $\langle D \rangle$ параметр оптического качества керамики снижается.

Упругопластические свойства. Результаты измерения упругопластических свойств образцов YSZ-керамики по разным данным приведены в табл. 2. Микротвердость и K_{IC} YSZ-керамики,

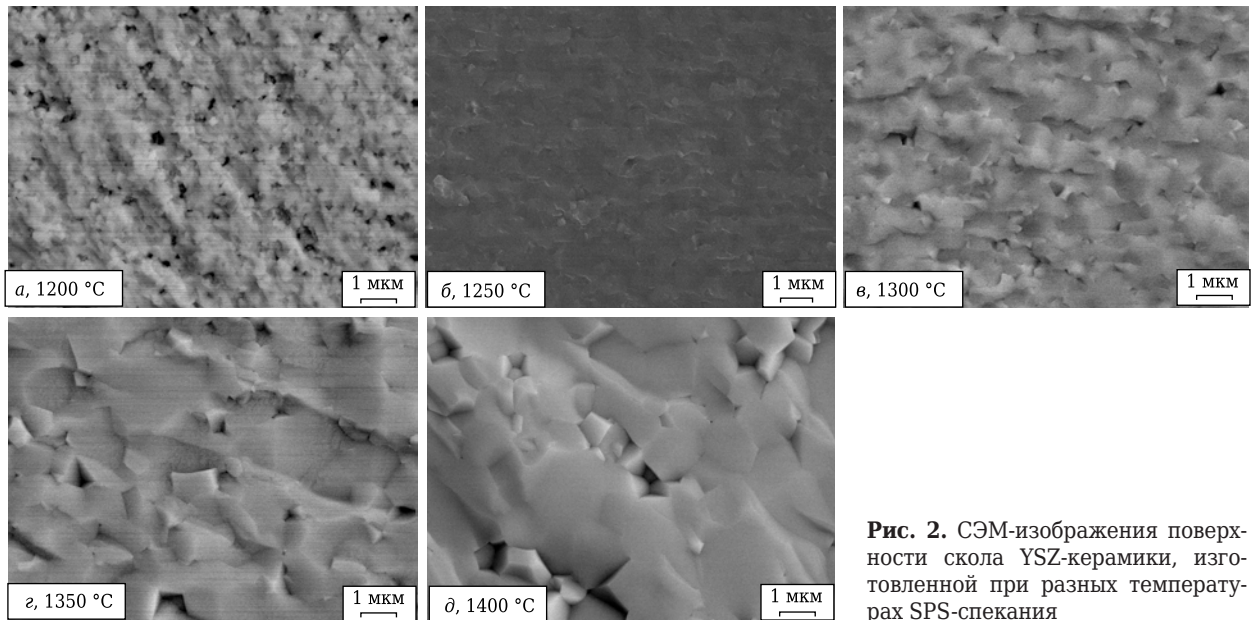


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности скола YSZ-керамики, изготовленной при разных температурах SPS-спекания

полученной при оптимальных режимах, оказались выше, а значение модуля упругости E при вдавливании несколько ниже, чем у аналогичного материала на основе кубического YSZ [6, 14, 15]. Микротвердость YSZ-керамики сопоставима с микротвердостью монокристалла кубического ZrO_2 [16], а значение K_{Ic} выше. Коэффициент текучести керамики при-indentировании C_{it} , характеризующий долю перемещения индентора в ходе течения материала под постоянной нагрузкой, составил 1,43–1,89 %.

Зависимость упругопластических характеристик образцов YSZ-керамики от $\langle D \rangle$ показана на рис. 4. Кривые носят немоноотонный характер, а лучший показатель упругопластических свойств наблюдается для $\langle D \rangle$ в области 530 нм. При дальнейшем увеличении $\langle D \rangle$ от 530 нм до 1,76 мкм упругопластические свойства образцов ухудшаются: HV уменьшается от 17,47 до 14,52 ГПа, K_{Ic} от 2,98 до 1,95 МПа·м^{1/2}, E от 169,4 до 148,3 ГПа, C_{it} увеличивается от 1,43 до 1,89 %. Следует отметить, что значительных различий в упругопластических свойствах образцов с $\langle D \rangle$ от 307 до 1096 нм не наблюдается.

Взаимосвязь между оптическими и упругопластическими свойствами исследовали с использованием комплексного параметра оптического качества (рис. 5). Значимого повышения HV YSZ-керамики с увеличением параметра оптического качества не происходит; изменения не выходят за пределы доверительного интервала определения этих величин. Однако нельзя не отметить тенденцию к повышению HV с увеличением светопропускания (см. рис. 5, а). Наибольшее значение K_{Ic} соответствует минимальному значению комплексного параметра оптического качества (см. рис. 5, б), что можно связать с относительно высоким содержанием пор, которые останавливают рост трещин, за-

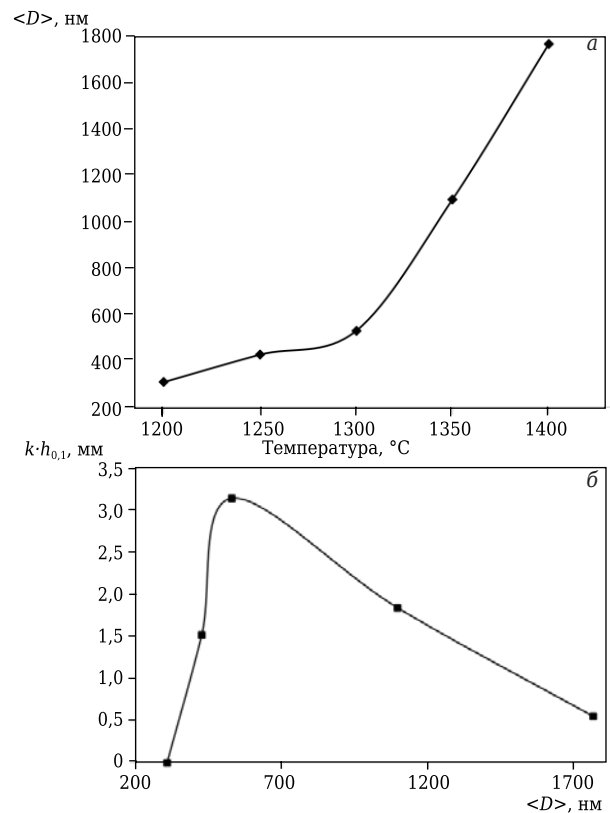


Рис. 3. Зависимости $\langle D \rangle$ YSZ-керамики от температуры SPS-спекания (а) и комплексного параметра оптического качества YSZ-керамики от $\langle D \rangle$ (б)

вышая значения K_{Ic} . Общей тенденцией является то, что с повышением оптического качества YSZ-керамики происходит увеличение K_{Ic} , а также наблюдается рост E (см. рис. 5, в). Изменение C_{it} с улучшением оптических свойств не выходит за пределы доверительного интервала определения этой величины (см. рис. 5, г).

Таблица 2. Упругопластические свойства образцов YSZ-керамики

Источник данных	$T, ^\circ\text{C}$	$HV, \text{ГПа}$	$K_{Ic}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	$E, \text{ГПа}$	$C_{it}, \%$
Настоящая работа	1200	$15,32 \pm 1,21$	$3,35 \pm 0,06$	$160,5 \pm 1,4$	$1,61 \pm 0,1$
	1250	$15,39 \pm 0,53$	$2,28 \pm 0,04$	$168,1 \pm 1,5$	$1,54 \pm 0,16$
	1300	$16,87 \pm 0,65$	$2,98 \pm 0,06$	$169,4 \pm 2,9$	$1,43 \pm 0,22$
	1350	$16,7 \pm 0,28$	$2,81 \pm 0,06$	$170,9 \pm 1,2$	$1,69 \pm 0,29$
	1400	$14,52 \pm 1,29$	$1,95 \pm 0,04$	$148,3 \pm 4,2$	$1,89 \pm 0,22$
[15]	—	11,8	1,8	200	—
SPS [6]	1000	13,2	—	—	—
SPS [14]	1300	12,6–13,6	1,3–1,5	—	—
Монокристалл [16]	—	15,6	2,01	—	—
ГИП [17]	1300	15,02	1,47	218	—
SPS [8]	1200	—	3	—	—

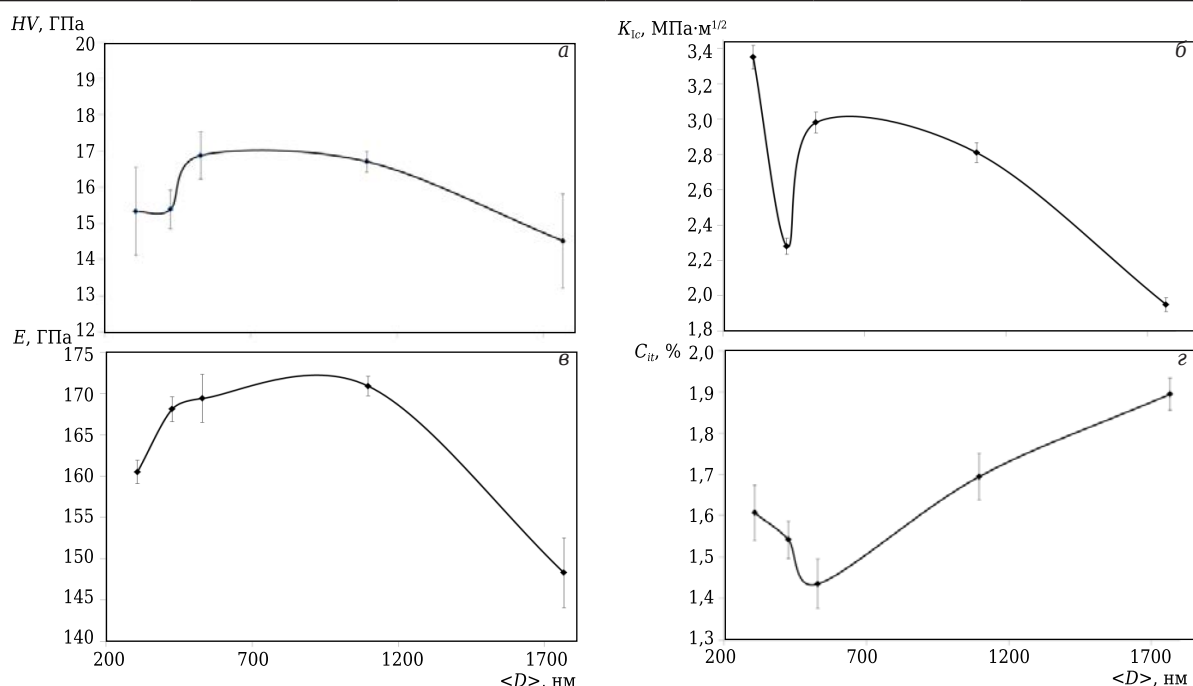


Рис. 4. Зависимости HV (а), K_{Ic} (б), E (в) и C_{it} (г) от $\langle D \rangle$

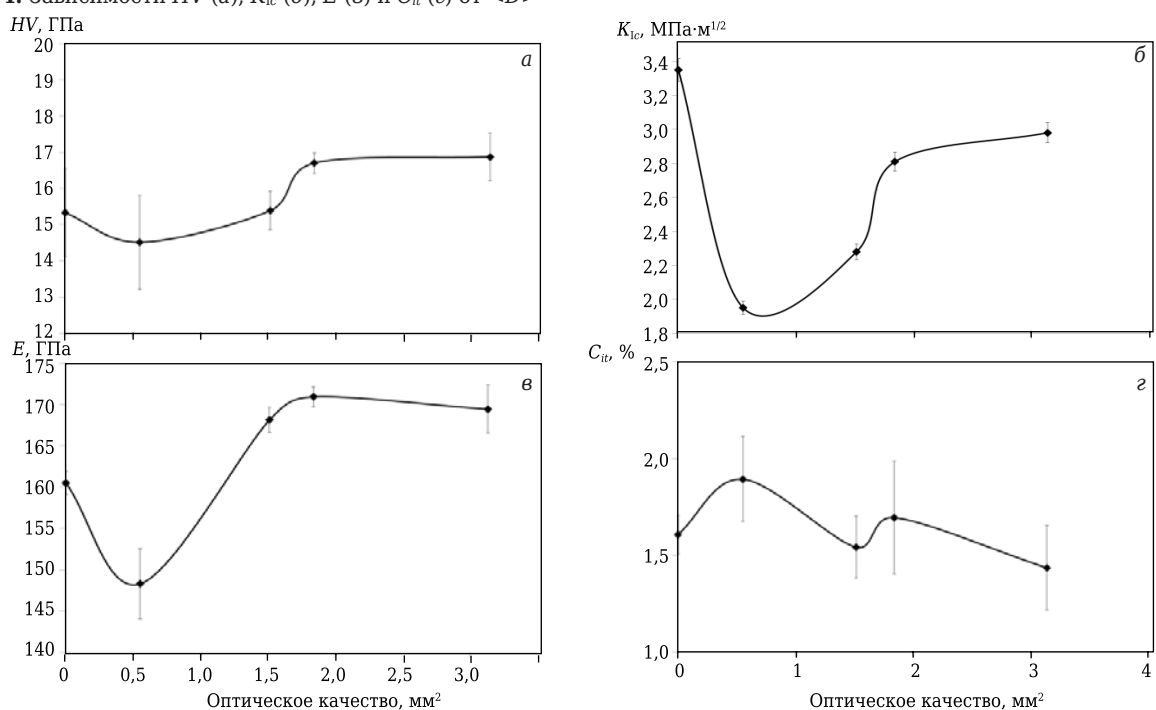


Рис. 5. Зависимости комплексного параметра оптического качества от HV (а), K_{Ic} (б), E (в) и C_{it} (г)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптически прозрачная YSZ-керамика ($T_{\text{RIT } \lambda = 600 \text{ нм}} = 50,67\%$ при толщине ~ 1 мм) с высокими упругопластическими характеристиками и субмикронным размером зерен была получена методом SPS при относительно низком давлении подпрессовки (100 МПа) и температуре спекания 1300°C , выдержке 10 мин и скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Образцы YSZ-керамики, полученной в таком режиме, показали более высокий коэффициент светопропускания, чем у прозрачной YSZ-керамики, ранее полученной методом SPS, в том числе при высоком давлении подпрессовки [4–6].

Исследовано влияние температуры спекания при относительно низком давлении подпрессовки на микроструктуру, оптические и упругопластические свойства YSZ-керамики. Повышение температуры от 1200 до 1300°C приводит к увеличению средних размеров зерен от 307 до 529 нм, светопропускания до $50,67\%$ и улучшению упругопластических характеристик на 5 – 23% ; дальнейшее повышение температуры снижает светопропускание, ухудшает упругопластические характеристики и увеличивает средние размеры зерен.

Библиографический список

1. Wang, S. F. Transparent ceramics: processing, materials and applications / S. F. Wang [et al.] // Prog. Solid State Chem. — 2013. — Vol. 41. — P. 20–53.
2. Peuchert, U. Transparent cubic-ZrO₂ ceramics for application as optical lenses / U. Peuchert, Y. Okano, Y. Menke [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29. — P. 283–291.
3. Качаев, А. А. Оптически прозрачная керамика (Обзор) / А. А. Качаев, Д. В. Гращенков, Ю. Е. Лебедева [и др.] // Стекло и керамика. — 2016. — № 4. — С. 3–10.
4. Zhang, H. B. Optimization of high-pressure sintering of transparent zirconia with nano-sized grains / H. B. Zhang, B.-N. Kim, K. Morita [et al.] // J. Alloys Compd. — 2010. — Vol. 508. — P. 196–199.
5. Zhang, H. B. Effect of sintering temperature on optical properties and microstructure of translucent zirconia prepared by high pressure spark plasma sintering / H. B. Zhang, B. N. Kim, K. Morita [et al.] // Sci. Technol. Adv. Mater. — 2011. — Vol. 12. — P. 1–6.
6. Anselmi-Tamburini, U. Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering / U. Anselmi-Tamburini, J. N. Woolman, Z. A. Munir // Adv. Funct. Mater. — 2007. — Vol. 17, № 16. — P. 3267–3273.
7. Alaniz, J. E. Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia / J. E. Alaniz, F. G. Perez-Gutierrez, G. Aguilar, J. E. Garay // Opt. Mater. — 2009. — Vol. 32. — P. 62–68.
8. Casolco, S. R. Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors / S. R. Casolco, J. Xu, J. E. Garay // Scripta Mater. — 2008. — Vol. 58. — P. 516–519.
9. Lei, L. W. Transparent yttria stabilized zirconia from glycine-nitrate process by spark plasma sintering / L. W. Lei, Z. Y. Fu, H. Wang [et al.] // Ceram. Int. — 2012. — Vol. 38, № 1. — P. 23–28.
10. Nagayama, H. Development of colored zirconia ceramics / H. Nagayama, M. Kudoh, N. Shinozaki [et al.] // TOSOH Research & Technology Review. — 2009. — Vol. 53. — P. 53–56.
11. Khasanov, O. L. Relationship of optical properties and elastoplastic characteristics of transparent spark plasma sintered YSZ ceramics / O. L. Khasanov, E. S. Dvilis, Z. G. Bikbaeva [et al.] // J. Ceram. Sci. Technol. — 2017. — Vol. 8, № 1. — P. 161–168.
12. Niihara, K. Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D. P. H. Hasselman // J. Mater. Sci. Lett. — 1982. — Vol. 1. — P. 13–16.
13. Krell, A. Transparent compact ceramics: Inherent physical issues / A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler // Opt. Mater. — 2009. — Vol. 31. — P. 1144–1150.
14. Dahl, P. Densification and properties of zirconia prepared by three different sintering techniques / P. Dahl, I. Kaus, M. Johnsson [et al.] // Ceram. Int. — 2007. — Vol. 33. — P. 1603–1610.
15. Yamashita, I. Development of highly transparent zirconia ceramics / I. Yamashita, M. Kudo, K. Tsukuma // TOSOH Research & Technology Review. — 2009. — Vol. 53. — P. 11–16.
16. Gogotsi, G. A. Vickers and Knoop indentation behavior of cubic and partially stabilized zirconia crystals / G. A. Gogotsi, S. N. Dub, E. E. Lomonova, B. I. Ozersky // J. Eur. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 15. — P. 405–413.
17. Donzel, L. Microstructure and mechanical properties of cubic zirconia (8YSZ)/SiC nanocomposites / L. Donzel, S. G. Roberts // J. Eur. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 20. — P. 2457–2462. ■

Получено 19.06.18

© Э. С. Двилis, В. Д. Пайгин, С. А. Степанов, О. Л. Хасанов, Д. Т. Валиев, Е. Ф. Полисадова, В. Ваганов, Т. Р. Алишин, Д. В. Дудина, 2019 г.