УДК 620.22:666.3

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СВЕТОПРОПУСКАЮЩЕЙ YSZ-КЕРАМИКИ МЕТОДАМИ ХОЛОДНОГО СТАТИЧЕСКОГО ОДНООСНОГО И УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПРЕССОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ СВОБОДНЫМ СПЕКАНИЕМ

Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Пайгин В.Д., Толкачев О.С.

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск,
e-mail: vpaygin@mail.ru

В работе выполнена оптимизация режимов изготовления светопропускающей керамики на основе кубического диоксида циркония (ZrO_2), стабилизированного 10 мол. % оксида иттрия (Y_2O_3) из коммерческих нанопорошков иттрий-стабилизированного диоксида циркония (YSZ) TZ-10YS (TOSOH, Япония). Исследовано влияние давления прессования (от 50 МПа до 800 МПа) и температуры спекания (от 1300 °С до 1650 °С) на плотность и характеристики микроструктуры керамических образцов, полученных методом статического одноосного прессования при комнатной температуре с последующим свободным спеканием в воздушной атмосфере. Методом одноосного прессования под действием мощного ультразвука с последующим спеканием в выбранных режимах получены светопропускающие керамические образцы плотностью до 98 %. Определено влияние ультразвукового воздействия при прессовании на микроструктурные характеристики, упругопластические и оптические свойства спеченных керамических образцов YSZ.

Ключевые слова: YSZ, упругопластические свойства, оптические свойства, свободное спекание, ультразвуковое прессование

MANUFACTURING OF TRANSLUCENT YSZ-CERAMIC BY STATIC UNIAXIAL PRESSING AT POWERFUL ULTRASOUND ASSISTANCE WITH FOLLOWING FREE SINTERING

Dvilis E.S., Khasanov O.L., Paygin V.D., Tolkachev O.S.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: vpaygin@mail.ru

The work aim was optimization of the processing conditions to obtain translucent ceramics based on cubic zirconia (ZrO_2) stabilized with 10% mol yttria (Y_2O_3) from commercial nanopowders of yttrium-stabilized zirconia TZ-10YS (TOSOH, Japan). The samples have been manufactured by the static uniaxial pressing at room temperature with subsequent free sintering in air environment. The effect of the powder compaction pressure (50 – 800 MPa) and sintering temperature (1300–1650 °C) on the density and microstructure of the sintered ceramics was investigated. Translucent ceramic samples having density up to 98% were obtained by the method of static uniaxial pressing at powerful ultrasound assistance (PUA) and with subsequent sintering. The effect of PUA on the microstructure, elastoplastic and optical properties of sintered YSZ ceramic samples was investigated.

Keywords: YSZ, elastoplastic properties, optical properties, conventional sintering, ultrasound pressing

С каждым годом возрастает интерес к керамике на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония (YSZ). Расширяются области её применения. Этот материал сочетает в себе высокие механические и функциональные свойства, он прозрачен для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн (от 300 нм до 2500 нм) и обладает аномально высоким показателем преломления (около 2.2 в видимой области спектра). В связи с этим использование YSZ-керамики представляется перспективным в оптоэлектронике, для производства новых источников света и в квантовой оптике [1–3].

В настоящее время прозрачную и светопропускающую керамику на основе диоксида циркония получают в основном методами горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания, что подробно описано в обзорных работах [1, 2]. О получении прозрачной керамики на основе ZrO_2 методами прессования с после-

дующим свободным спеканием сообщается лишь в одной работе [4].

Известно, что микроструктура керамики вносит неотъемлемый вклад в оптические свойства. В случае поликристаллических материалов, имеющих кубический тип кристаллической решетки, пористость является решающей микроструктурной особенностью, определяющей оптические свойства материала. Каждая пора представляет вторую фазу с отличным от керамического материала значением показателя преломления. Это приводит к отражению и преломлению света при его прохождении через поры. Однако эффективность рассеяния света на порах зависит от их размера. В материалах, размеры пор которых сопоставимы с длиной волны проходящего света, происходит максимальное рассеяние. Поэтому для получения прозрачной керамики необходимо свести пористость к минимуму (<1 %) и ограничить размеры пор на-

норазмерным диапазоном (<100 нм), при котором рассеяние проходящего света по-рамы становится минимальным [5–7].

Еще одной микроструктурной особенностью, оказывающей значительное влияние на оптические свойства, является размер зерна. Его вклад наиболее значим для материалов, кристаллическая решетка которых отлична от кубической, а оптические свойства в разных кристаллографических направлениях анизотропны. Преломление света происходит на границах зерен, поскольку каждое зерно имеет свое значение показателя преломления. В этом случае, получение прозрачной керамики возможно при обеспечении малого размера зерна, не выходящего из наноразмерного диапазона [6, 7].

Таким образом, основной проблемой, возникающей при производстве прозрачной керамики, является выполнение противоречивых требований: достижение беспористого состояния при сохранении субмикронных размеров зерен. С одной стороны, необходимо ограничить процесс рекристаллизации, приводящий к росту зерен спекаемой керамики, чего можно добиться путем понижения длительности и температуры спекания. С другой стороны, керамика должна оставаться высокоплотной, что обычно достигается увеличением длительности и температуры спекания. В связи с этим большое значение играет оптимизация режимов спекания, позволяющая получить прозрачную керамику с приемлемым сочетанием морфологических характеристик и с необходимыми физико-механическими свойствами [5, 8, 9].

Еще одной существенной проблемой является сохранение требуемого фазового состава, структуры и чистоты материала в процессе прессования, что не может быть в полной мере обеспечено традиционными методами компактирования нанопорошка. В связи с этим актуальным является использование методов, не требующих больших затрат, не использующих потенциально загрязняющих пластификаторов и позволяющих получить керамику с равномерной плотностью и минимальной остаточной пористостью. К таким методам относятся, в частности, ультразвуковое и коллекторное прессование с последующим спеканием.

В настоящей работе проведено исследование влияния температуры спекания и давления прессования на размеры зёрен и плотность керамики. Оценено влияние ультразвукового воздействия на оптические и физико-механические свойства YSZ-керамики.

Материалы и методы исследования

Для изготовления образцов светопропускающей керамики был использован коммерческий гранулированный нанопорошок иттрий-стабилизированного диоксида циркония TZ-10YS (TOSOH, Япония), доля стабилизатора (Y_2O_3) в котором составляет 10 мол. %.

Исследование морфологических характеристик исходного нанопорошка проводили путём анализа микрофотографий, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ – JEOL, JSM-7500FA). Анализ исходного сырья по данным СЭМ показал, что нанопорошки состоят из первичных частиц, размер которых находится в диапазоне от 36 до 184 нм, и агломератов размерами до одного микрона. Форма частиц близка к сферической. По данным лазерной дифракции (SALD-7101, Shimadzu, Япония) частицы порошка имеют размеры от 146 нм до 1,9 мкм, средний размер частиц – 476 нм. По данным БЭТ (СОРБИ-М, МЕТА, Россия), удельная поверхность порошка составляет 5,13 м²/г. Анализ результатов РФА (XRD-7000, Shimadzu, Япония) показал, что исходный нанопорошок полностью состоит из кубического диоксида циркония с размерами первичных структурных элементов (областей когерентного рассеяния) 172 нм. Посторонние примеси не обнаружены.

Степень агломерации порошка, рассчитанная как отношение средних размеров частиц определенного методом лазерной дифракции к среднему размеру частиц, рассчитанному на основе данных полученных методом БЭТ, составила 2,43.

Формование нанопорошка осуществляли методом холодного статического одноосного прессования в стальных пресс-формах под одновременным воздействием ультразвуковых колебаний [10] при давлениях 50–800 МПа на автоматическом прессе ИП-500 АВТО (ЗИПО, Россия).

Спекание проводили в высокотемпературной печи ЛНТ 02/18 (Nabertherm, Германия) в воздушной атмосфере при температурах 1300–1650 °С с контролируемой скоростью нагрева и остывания. Выдержку при максимальной температуре варьировали от 2 до 12 часов.

В результате были получены керамические образцы цилиндрической формы, высотой 1,1–3,3 мм, диаметром 11,5 мм, пропускающие свет. Плотность образцов оценивали путем измерения массы и линейных размеров образцов.

Механическую обработку поверхности образцов проводили при помощи шлифовально-полировальной системы EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия) с применением алмазных суспензий MetaDi (Buehler, Германия).

Исследование упругопластических характеристик и микротвёрдости спеченной керамики проводили на автоматическом ультрамикротвердомере DUN-211S (Shimadzu, Япония) методом индентирования алмазной пирамидой Виккерса в режиме «нагрузка-разгрузка» при 1,96 Н.

Расчёт коэффициента вязкости разрушения K_{Ic} на основе измерения длин радиальных трещин, образующихся после индентирования, осуществляли по формуле Ниихара:

$$K_{Ic} = 0,018 H_v a^{\frac{1}{2}} \left(\frac{l}{a} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{H_v}{E} \right)^{-\frac{2}{5}} \quad (1)$$

при условии $0,25 \leq l/a \leq 2,5$, где E – модуль продольной упругости, a – полудиагональ отпечатка инденто-

ра, l – длина радиальной трещины от угла отпечатка индентора, H_v – твердость по Виккерсу [11].

Анализ зёрненной и пористой структуры полученной керамики проводили на поверхности её скола методом СЭМ.

Исследование оптических свойств керамики в ультрафиолетовой, видимой и в начале ближней инфракрасной области спектра проводили с использованием двулучевого сканирующего спектрофотометра СФ-256 УВИ (ЛОМО, Россия).

Результаты исследования и их обсуждение

В работе [8] были проведены исследования, в ходе которых нами было установлено, что спекание YSZ-керамики целесообразно проводить при высоких скоростях нагрева; процесс уплотнения при консолидации YSZ-керамики сопровождается ростом размеров зерна, пропорциональным скорости изменения температуры, и проходит вплоть до 1650 °С; спекание целесообразно проводить в интервале температур от 1200 °С до 1500 °С.

На рис. 1 представлены зависимости плотности исходных прессовок до спекания и керамических образцов после спекания при температуре 1650 °С от давления прессования.

С увеличением давления прессования плотность порошкового компакта возрастает по логарифмическому закону [12–14]. Таким образом, поведение исследуемого материала при уплотнении в закрытой

жесткой пресс-форме с достаточной достоверностью может быть описано уравнением

$$\rho = b \cdot \ln \left(\frac{P}{P_{кр}} \right) + 1, \quad (2)$$

где ρ – относительная плотность порошкового тела, P – относительное давление прессования, равное отношению текущего давления прессования $P_{пр}$ к критическому давлению $P_{кр}$, при котором достигается теоретическая плотность порошкового тела ($P = P_{пр}/P_{кр}$), b – постоянный коэффициент, отражающий интенсивность уплотнения порошкового тела во всем диапазоне давлений прессования.

Таким образом, значение коэффициента b для используемого материала равно – 0,0658.

Повышение давления прессования с 50 до 800 МПа приводит к увеличению плотности порошкового компакта с 46,76% до 61,79%. При этом с увеличением давления прессования наблюдается понижение плотности спекенной керамики, что может быть вызвано неравномерным распределением плотности по объему порошкового тела во время прессования, которое могло привести к накоплению остаточных напряжений и к образованию макродефектов в процессе спекания керамики. В керамических образцах, полученных при давлениях выше 300 МПа и температуре 1650 °С трещины видны невооруженным глазом, а в некоторых порошковых компактах, полученных при аналогичных давлениях, наблюдались расслоения.

Рис. 1. Зависимость плотности прессовок и YSZ-керамики после спекания при температуре 1650 °С от давления прессования

Рис. 2. Зависимость плотности YSZ-керамики от давления прессования и температуры спекания

На основании полученных результатов дальнейшее формирование образцов проводили в уточнённом диапазоне давлений от 50 до 200 МПа.

На рис. 2 представлена зависимость плотности керамики от давления прессования и температуры спекания. Наибольшая плотность – 98,6–96,3 % – наблюдается у образцов, полученных при температуре 1650 °C. С понижением температуры от 1650 °C до 1300 °C происходит понижение максимальной плотности образцов, что приводит к необходимости увеличения времени изотермической выдержки. Спекание образцов при температуре 1300 °C позволило получить бездефектные образцы в диапазоне давлений 50–450 МПа.

Анализ структурной морфологии полученных образцов выполнен по результатам сканирующей электронной микроскопии с использованием свободно распространяемого программного обеспечения «ImageJ». Установлен преимущественно транскристаллитный характер разрушения керамики, свидетельствующий о высокой прочности межзеренных границ. Максимальное преобладание транскристаллитного характера разрушения над интеркристаллитным демонстрирует керамика, спечённая при температуре 1500 °C, на сколе которой грани зёрен не наблюдаются. Средний размер зёрен ($D_{з\text{р}}$) лежит в диапазоне от 410 нм до 11,03 мкм. Средний размер остаточных

пор ($D_{\text{пор}}$) – в диапазоне от 155 до 509 нм (сопоставимом с диапазоном длин волн видимого света). На рис. 3 представлены СЭМ-изображения поверхности разрушения YSZ-керамики, изготовленной при различных температурах спекания.

Повышение температуры спекания с 1300 °C до 1650 °C приводит к увеличению средних размеров зерна с 0,41 мкм до 11,03 мкм (рис. 4, а), а средний размер пор увеличивается с 155 нм до 509 нм (рис. 4, б) при уменьшении их количественного содержания. Такой характер изменения средних размеров зерна и пор можно объяснить следующим. При относительно медленных скоростях нагрева и температуре спекания 1300 °C с изотермической выдержкой 2 часа процесс спекания, по-видимому, не завершается, в связи с чем процесс роста зёрен протекает медленно, их размеры остаются на уровне размеров агломератов исходного порошка, а образцы имеют относительно низкую плотность, не превышающую 75%. При температуре спекания 1400 °C с изотермической выдержкой 2 часа процесс спекания также не завершается, однако процесс роста зёрен несколько ускоряется, в результате чего происходит увеличение их размеров и уменьшение количества пор. При температуре спекания 1500 °C с изотермической выдержкой 2 часа, уплотнение спекаемого материала происходит весьма интенсивно и сопровождается уменьше-

нием количества пор и ростом зерна. При температуре спекания 1650°C и времени изотермической выдержки 2 часа, процесс уплотнения существенно замедляется, в результате чего происходит значительный рост зерна, приводящий к переходу межзёренных остаточных пор в объём зёрен.

Исходя из полученных результатов оптимизации, для достижения большей плотности и сохранения минимального размера структурных элементов компактирование образцов, предназначенных для оценки оптических характеристик, осуществляли методами холодного одноосного статического прессования (ОСП) и ультразвукового прессования (УЗП) при давлении 450 МПа. Применение ультразвукового прессования позволило расширить допустимый диапазон давлений прессования и получить качественный порошковый компакт под давлением 450 МПа.

В результате спекания этих образцов в воздушной атмосфере при температуре 1300°C с изотермической выдержкой 12 часов и высокой скоростью изменения темпе-

ратуры были получены керамические изделия с плотностью до 98 %, относительно малым размером зерна и остаточных пор.

Анализ структурной морфологии YSZ-керамики полученной методами ОСП и УЗП, выполненный по результатам СЭМ (рис. 5), показал преимущественно транскристаллитный характер разрушения и размеры структурных элементов, представленные в табл. 1. Средний размер зерна образца УЗП больше на 0,17 мкм, чем у образца УСП, а наибольший размер зерна в этих керамиках отличается на 7,62 %, что объясняется активационными эффектами ультразвукового воздействия, вследствие которых интенсифицируется рост зерна, опережая процесс усадки, что приводит к возникновению внутризёренной пористости. В то же время применение УЗВ способствует сужению диапазона размеров пор, при этом большая их часть (66,8 %) имеет размеры от 19 до 200 нм. Средний размер пор для образца УЗП почти на 50 % меньше, чем для образца ОСП.

(a) 1650°C

(б) 1500°C

(в) 1400°C

(г) 1300°C

Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности скола YSZ-керамики, изготовленной при различных температурах

a)

б)

Рис. 4. Зависимость (а) среднего размера зерен; (б) среднего размера пор от температуры спекания

Таблица 1

Результаты измерения плотности и размеров структурных элементов YSZ-керамики, полученной в оптимальных режимах

№ образца	$D_{\text{зер}}, \text{мкм}$	$D_{\text{пор}}, \text{нм}$	Диапазон размеров зерен, мкм	Диапазон размеров пор, нм	$\rho_{\text{кер}}, \%$
ОСП	2,06	186	0,615–4,687	18–704	98,02
УЗП	2,23	94	0,630–5,470	19–522	97,91

Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности скола YSZ-керамики, изготовленной в оптимальном режиме методом (а) одноосного статического прессования; (б) методом ультразвукового прессования

Таблица 2

Упругопластические свойства

№ образца	W, кВт	$\rho_{\text{ксп}}, \%$	HV, ГПа	E, ГПа	$K_{\text{IC}}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
ОСП	0	98,02	$15,02 \pm 0,36$	$165,7 \pm 1,52$	$2,84 \pm 0,06$
УЗП	2	97,91	$15,80 \pm 0,35$	$155,8 \pm 2,28$	$2,5 \pm 0,05$

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что керамика имеет кубическую кристаллическую структуру с размерами кристаллитов (ОКР) в пределах от 104,28 до 111,69 нм.

Влияние ультразвуковых колебаний на упругопластические свойства YSZ-керамики неоднозначно. Как видно из табл. 2, в результате ультразвукового воздействия наблюдается увеличение микротвердости керамики на 0,78 ГПа, в то время как значения коэффициента вязкости разрушения и модуля Юнга керамики, полученной методом УЗП, уменьшаются на 9,9 ГПа и $0,34 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

На рис. 6 представлены результаты исследования спектров светопропускания и оптической плотности в диапазоне длин волн 300–1100 нм. В середине видимой области спектра на длине волны 555 нм, светопропускание составляет около 33 % для образца ОСП и около 20 % для образца УЗП. Наблюдается увеличение коэффициента светопропускания при переходе из видимой области спектра в ближнюю инфракрасную область, примерно на 5 %. Наибольшее значение коэффициента светопропускания наблюдается у образца ОСП, имеющего меньшую пористость

и размер зерна, чем образец УЗП. Край поглощения полученной YSZ-керамики лежит в области 400 нм.

Таким образом, ультразвуковое воздействие оказывает слабое влияние на поглощение света полученной YSZ-керамики и незначительно сдвигает спектр поглощения вправо. Однако светопропускание образца УЗП ослабляется на 13 %, что позволяет сказать о негативном воздействии ультразвуковых колебаний на прозрачность керамики. С другой стороны, такое ослабление может быть связано с активационными эффектами УЗВ, вследствие которых уменьшается интервал спекания (интенсивной усадки) [8], что вызывает необходимость проведения дополнительных оптимизационных исследований параметров спекания керамики YSZ, изготовленной с применением УЗ-воздействия.

Заключение

Светопропускающая керамика на основе кубического ZrO_2 , стабилизированного 10 мол. % Y_2O_3 (YSZ), была получена методом одноосного статического прессования при комнатной температуре под мощным ультразвуковым воздействием (УЗВ) с последующим свободным спека-

нием. В результате проведенных экспериментов установлен режим изготовления, позволяющий получить светопропускающую YSZ-керамику с плотностью до 98 %, средним размером зерна 2,06 мкм и средним размером пор 186 нм. Оценено влияние ультразвукового воздействия на опти-

ческие и физико-механические свойства керамики.

Установлено, что применение УЗВ интенсифицирует процесс роста зерен, опережающий процесс усадки. Возможно возникновение внутризеренной пористости и понижение плотности.

а)

б)

Рис. 6. Спектр светопропускания (а) и спектр поглощения (б) YSZ-керамики, изготовленной в оптимальном режиме методами ОСП и УЗП

Влияние УЗВ на упругопластические свойства керамики неоднозначно. С одной стороны, в результате УЗВ твердость увеличивается на 0,78 ГПа; с другой стороны, значения коэффициента вязкости разрушения уменьшаются на $0,34 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, модуля Юнга на 9,9 ГПа и УЗВ оказывает слабое влияние на спектр поглощения полученной YSZ-керамики и незначительно сдвигает его левую границу вправо. Влияние УЗВ на спектр светопропускания более выражено и сказывается скорее негативно, однако при этом скорость роста светопропускания с увеличением длины волны света для УЗП-керамики больше, чем для ОСП. В совокупности с отмеченным выше эффектом уменьшения размеров пор УЗП-керамики до значения ниже критического, это обстоятельство указывает на целесообразность поиска оптимальных режимов изготовления YSZ керамики, при которых полезные эффекты УЗ-воздействия будут превалировать, а интенсификация роста зерен будет нивелирована.

Исследование выполнено на базе «Нано-центра» Национального исследовательского Томского политехнического университета при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-13-01233. Авторы признательны Е.Ф. Полисадовой, С.А. Степанову, Д.Т. Валиеву за определение спектральных характеристик образцов.

Список литературы

1. Качаев А.А., Гращенков Д.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.Ст., Хасанов О.Л. Оптически прозрачная керамика (обзор) // Стекло и керамика. – 2016. – № 4. – С. 3–10.
2. Wang S.F., Zhang J., Luo D. W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E.B., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. // Prog. Solid State Chem. – 2013. – V. 41. – P. 20–54.
3. Peuchert U., Okano Y., Mekkne Y., Reichel S., Ikesue A. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – V. 29. – P. 283–291.
4. Srdic V.V. Winterer M., Horst H. // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83. – P. 729–736.
5. Chaim R., Marder R., Estournes C. // Scripta Mater. – 2010. – V. 63. – P. 211–214.
6. Krell A., Klimke J., Hutzler T. // Opt. Mater. – 2009. – V. 31. – P. 1144–1150.
7. Kodera Y. et al. // Scripta Mater. – 2013. – V. 69. – P. 149–154.
8. Paygin V., Dvilis E., Khasanov O., Lyamina G. // 12th International Forum on Strategic Technology: Proceedings. – 2017. – V. 1. – P. 28–30.
9. Пайгин В.Д., Двилис Э.С., Толкачев О.С. // Современные технологии и материалы новых поколений: сборник трудов международной конференции с элементами научной школы для молодежи. – 2017. – С. 215–217.
10. Khasanov O.L., Pokholkov Yu.P., Sokolov V.M., Dvilis E.S., Slosman A.I., Matrenin S.V. // Glass and Ceramics. – 1995. – V. 52. – P. 177–180.
11. Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H. // J. Mater. Sci. Lett., 1982. – V. 1. – P. 13–16.
12. Двилис Э.С. Закономерности процессов консолидации порошковых систем при изменении условий деформации и физических воздействий: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – Томск: Томский политехнический университет, 2014.
13. Laberty-Robert C., Ansart F., Deloget C., Gaudon M., Rousset A. // Ceramic International. – 2003. – V. 29. – P. 889–894.
14. Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Соколов В.М. Связь между параметрами состояния прессуемого порошкового тела и свойствами спеченной из него керамики // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 11–4. – С. 691–697.