

**Хімічний синтез, низькотемпературне іскрове
плазмове спікання та механічні характеристики
оксидної цирконієвої нанокераміки
з низьким вмістом оксиду ітрію**

О. В. Бездорожев¹, Г. Ю. Бородянська^{2,3}, П. І. Лобода¹,

О. О. Васильків^{2,3}

¹Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ ³
National Institute for Materials Science, Tsucuba, Japan

Кераміка на основі ZrO_2 з вмістом стабілізуючої добавки 0,75 та 1,5% (мол.) Y_2O_3 отримана іскровим плазмовим спіканням порошків, що синтезовані хімічним співосадженням, гідротермальним синтезом та термічним розкладом. Порошки, що отримані хімічним співосадженням та термічним розкладом, є сильно агломерованими та складаються з вторинних агрегатів розміром 31—360 і 82—430 нм відповідно, на відміну від гідротермальних порошків з розміром агрегатів 40—80 нм. Одержані порошки оксиду цирконію містили не більше 15% моноклінної фази при вмісті 0,75% (мол.) Y_2O_3 та приблизно 100% тетрагональної фази при 1,5% (мол.) Y_2O_3 . Визначено мікротвердість та тріщиностійкість керамік 0.75Y-TZP та 1.5Y-TZP. Найвищу мікротвердість $HV = 9,9—10,4$ ГПа та тріщиностійкість $K_{Ic} = 10,5—12,4$ МПам^{m/2} для ZrO_2 з 0,75 і 1,5% (мол.) Y_2O_3 має консолідована кераміка із гідротермальних порошків. Для керамік 0.75Y-TZP та 1.5Y-TZP із агломерованих порошків $HV = 8,2—9,92$ ГПа, $K_{Ic} = 9—11$ МПам^m.

Вступ

Синтез керамічних нанопорошків — це один із основних напрямів отримання сучасних матеріалів. Монодисперсні нанопорошки є важливими матеріалами для створення кераміки, яка демонструє поліпшені механічні, електричні, каталітичні та інші властивості. Для досягнення кращих властивостей використовують різні методи синтезу нанопорошків, які дозволяють одержувати високоякісні порошки з необхідними розміром, морфологією, складом та гомогенністю. Перелічені характеристики суттєво впливають на послідовні стадії обробки порошкового тіла, а також на мікроструктуру і властивості кераміки. Серед наноструктурних матеріалів значне місце займає оксидна кераміка, зокрема частково стабілізований оксид цирконію, який знайшов дуже широке використання в різних галузях техніки [1] завдяки великій тріщиностійкості. Найвища тріщиностійкість спостерігається при вмісті 1,7—2% (мол.) Y_2O_3 у ZrO_2 [1, 2]. Однак вплив методів одержання нанопорошків, ступені їх агломерованості на механічні властивості і іскрове плазмове спікання (spark plasma sintering) оксиду цирконію при низькому вмісті стабілізуючої добавки Y_2O_3 ще не розглядався.

Отже, метою даної роботи є отримання нанопорошків оксиду цирконію, частково стабілізованого 0,75 та 1,5% (мол.) Y_2O_3 , трьома методами: 1) хімічним співосадженням, 2) термічним розкладом та 3) гідротермальним синтезом, з послідуочим іскровим плазмовим спіканням та дослідженням мікротвердості та в'язкості руйнування.

Експериментальна частина

Для отримання нанопорошків оксиду цирконію, частково стабілізованого 0,75 та 1,5% (мол.) Y_2O_3 (кераміки O/75Y-TZP і 1.5Y-TZP відповідно) хімічним співосадженням з водного розчину солей у якості прекурсорів було використано наступні реагенти: октагідрат оксихлориду цирконію $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ чистотою 99,95% (Kanto Chemical Co., Inc., Japan), гексагідрат хлориду ітрію $YCl_3 \cdot 6H_2O$ чистотою 99,9% (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan), карбамід $(NH_2)_2CO$ чистотою 99% (High Purity Chemicals Co., Japan).

Водні розчини солей робилися з концентраціями 0,1M Zr^{4+} + 0,75% (мол.) Y^{3+} та 0,1M Zr^{4+} + 1,5% (мол.) Y^{3+} , з вмістом сечовини удвічі більшим від теоретично необхідного. Гомогенізацію водних розчинів проводили магнітною мішалкою протягом 24 год при температурі 20 °C. Для ініціювання розкладу сечовини з наступним утворенням гідроксидів цирконію та ітрію у вигляді гелю розчини термічно обробляли у сушильній шафі при температурі 85 °C упродовж 23 год. Після термічної обробки отримані гелі промивали п'ять разів дистильованою водою для видалення іонів хлору, NH_4Cl , NH_3 та інших аніонних домішок. З метою перетворення гелеподібного гідроксиду цирконію у аморфний ZrO_2 проведено його сушку у сушильній шафі при 110 °C упродовж 5 год, при цьому відбувається видалення залишків води. Одержані таким чином порошки аморфного ZrO_2 ретельно подрібнювали у фарфоровій ступці та піддавали неізотермічній кальцинації.

Кристалізацію проводили у алуновому тиглі за наступними режимами: 1) нагрів від 20 до 300 °C зі швидкістю 600 °C/год; 2) нагрів 300—410 °C зі швидкістю 65 °C/год; 3) 410—480 °C зі швидкістю 70 °C/год; 4) 480—550 °C зі швидкістю 300 °C/год; 5) 550—650 °C зі швидкістю 600 °C/год; 6) охолодження від 650 до 25 °C на повітрі. Вибір даних режимів кристалізації зроблено на основі аналізу робіт [3,4].

Для отримання порошків оксиду цирконію з добавками 0,75 та 1,5% (мол.) Y_2O_3 термічним розкладом використано ті ж самі сполуки, що і за першим методом. Про походження та чистоту цих сполук вже йшлося. При цьому бралися необхідна кількість хлориду ітрію та теоретично необхідна кількість сечовини. На відміну від попередньо описаного методу, синтез проводили без приготування водного розчину цих солей, а ретельним змішуванням вихідних компонентів у фарфоровій ступці з наступною термічною обробкою у сушильній шафі протягом 4 год при 200 °C. На стадіях змішування та термічної обробки відбувалися процеси взаємодії сечовини з гідратами, їх розчинення та розкладання утвореної суміші. Після термічного розкладу аморфний оксид цирконію подрібнювали у фарфоровій ступці та неізотермічно кальцинували за вказаними режимами.

Як і у випадку синтезу нанопорошків хімічним співосадженням, для гідротермального синтезу використовували ті ж самі прекурсори, з яких потім робили водні розчини з концентраціями ОДМ Zr^{4+} + 0,75% (мол.) Y^{3+}

(1,5% (мол.) Y^{3+}) та сечовиною у кількості 120% від теоретично необхідної. Водні розчини гомогенізували магнітною мішалкою упродовж 24 год при 20 °С. Гідротермальний синтез проходив у тefлоновому реакторі, який захищений сталним неіржавіючим циліндром. Повільно нагрітий реактор з водним розчином гідротермально обробляли при 155 °С впродовж 20 год у сушильній шафі. При цьому карбамід розкладався на NH_3 і CO_2 та осаджував гомогенні осади гідроксидів цирконію та ітрію. Отриманий осад двічі промивали у дистильованій воді та етанолі (C_2H_5OH , 99,5%; Kanto Chemical Co., Japan). Після фінального промивання суспензію сушили при 80 °С для видалення залишків етанолу й без проміжного охолодження до кімнатної температури кальцинували. Умови режимів неізотермічної кальцинації використані ті ж самі, що і для порошків, які отримані хімічним співосадженням.

Одержані порошки досліджували на трансмісійному електронному мікроскопі РЗМ-106И (ОАО "SELMI", Україна) та на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3М по загальноприйнятим методикам. Розмір вторинних агрегатів визначали на приладі Zetasizer 1000 HSA (Malvern Instruments, UK).

Розміри кристалітів частинок розраховували за формулою Шеррера

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

де D — розмір кристалітів, м; X — довжина хвилі рентгенівського випромінювання ($X = 1,54 \cdot 10^{-10}$ м); β — ширина піку на половині його висоти, рад; θ — кут дифракції, град.

Після неізотермічної кальцинації іскрове плазмове спікання отриманих порошків проводили на установці SPS-1050 (Syntex Inc., Japan) за режимами, які представлені у табл. 1.

Мікротвердість зразків вимірювали на приладі ПМТ-3 при навантаженні 100 г та витримці 15 с. Тріщину для визначення коефіцієнта тріщиностійкості генерували на приладі AVK-A (Akashi Co., Japan) під дією навантаження 10 кг і витримці 15 с. Коефіцієнт тріщиностійкості розраховували за формулою

$$K_u = 9,052 \cdot 10^3 H^{3/5} E^{2/5} d^{1/2}, \quad (2)$$

де H — мікротвердість за Віккерсом, ГПа; E — модуль Юнга (для ZrO_2 $E = 210$ ГПа); d — діагональ відбитка, м; l — довжина тріщини, м.

Використання цього методу визначення тріщиностійкості та формули для її розрахунку обумовлено тим, що отримані результати будуть порівнюватися з результатами, які отримані у роботі [3].

Таблиця 1. Режими спікання порошків ZrO_2 з добавками 0,75 та 1,5% (мол.) Y_2O_3

Методи отримання порошків	Температура спікання, °С	Тиск, МПа	Час спікання, хв
1	1500	125	10
2	1500	125	10
3	1000	140	10

Обговорення результатів

Результати дослідження розмірів кристалітів, агломератів та фазового складу порошку представлені у табл. 2 у порівнянні з характеристиками порошоків, які були отримані Васильківом та його колегами у роботі [4].

Рентгенівські дифрактограми порошоків після кальцинації наведені на рис. 1. Порошок оксиду цирконію з вмістом 0,75% (мол.) Y_2O_3 , що отриманий хімічним співосадженням, складається із тетрагональної фази та має менше 4% моноклінної фази, піки якої майже не помітні на дифрактограмі (рис. 1, *a*). При вмісті 1,5% (мол.) Y_2O_3 у ZrO_2 піки, які належать моноклінній фазі, на дифрактограмі не спостерігаються (рис. 1, *b*), тобто порошок має повністю стабілізовану тетрагональну фазу.

При отриманні порошоків гідротермальним синтезом та термічним розкладом (рис. 1, *в*) кількість моноклінної фази складає приблизно 15% у порошках, що леговані 0,75% (мол.) Y_2O_3 . Як при хімічному співосадженні, так і при термічному розкладі сполук у кальцинованих порошоків з 1,5% (мол.) Y_2O_3 піків моноклінної фази не спостерігається (рис. 1, *г*). Причиною відсутності або такої малої кількості моноклінної фази може бути утворення впорядкованої тривимірної полімерної структури цирконію у розчині, яка формується за допомогою сечовини та іонів OH^- у розчині [5]. При гідротермальному синтезі регулювання кристалізації за таких умов проходить у рідкому середовищі, де дифузія та перегрупування атомів значно більші, що і може спричинити утворення тетрагональної фази [4].

Як видно на рис. 2, *a* та витікає з табл. 2, порошок ZrO_2 з 0,75% (мол.) Y_2O_3 , що отриманий хімічним співосадженням за описаними умовами, сильно агломерований та має великий розкид агломератів за розмірами. Подібне спостерігається і при вмісті 1,5% (мол.) Y_2O_3 у оксиді цирконію. Для цих порошоків розмір кристалітів визначався за формулою Шеррера і їх значення лежать у межах 7—20 нм, а розмір вторинних агрегатів складає 31—360 нм.

Т а б л и ц я 2. Властивості порошоків оксиду цирконію, що отримані різними хімічними методами

Метод отримання порошоків	Розмір кристалітів, нм	Розмір вторинних агрегатів, нм	Розмір агломератів, мкм	Вміст тетрагональної фази, %
ZrO_2 —0,75% (мол.) Y_2O_3				
1	9—20	31—315	0,4—7	~96
2	10—18	82—410	0,5—6,5	~85
3	8—12	45—75	0,2-3,5	~85
ZrO_2 —1,5% (мол.) Y_2O_3				
1	7—11	50—360	0,5—8,5	~100
2	10—19	93—430	0,4—5	~100
3	8—14	40—80	0,2—4	~100
ZrO_2 —3% (мол.) $Y_2O_3^*$				
3	~ 11	20—70	0,15—0,2	~100

*Властивості порошку взяті для порівняння із роботи [4].

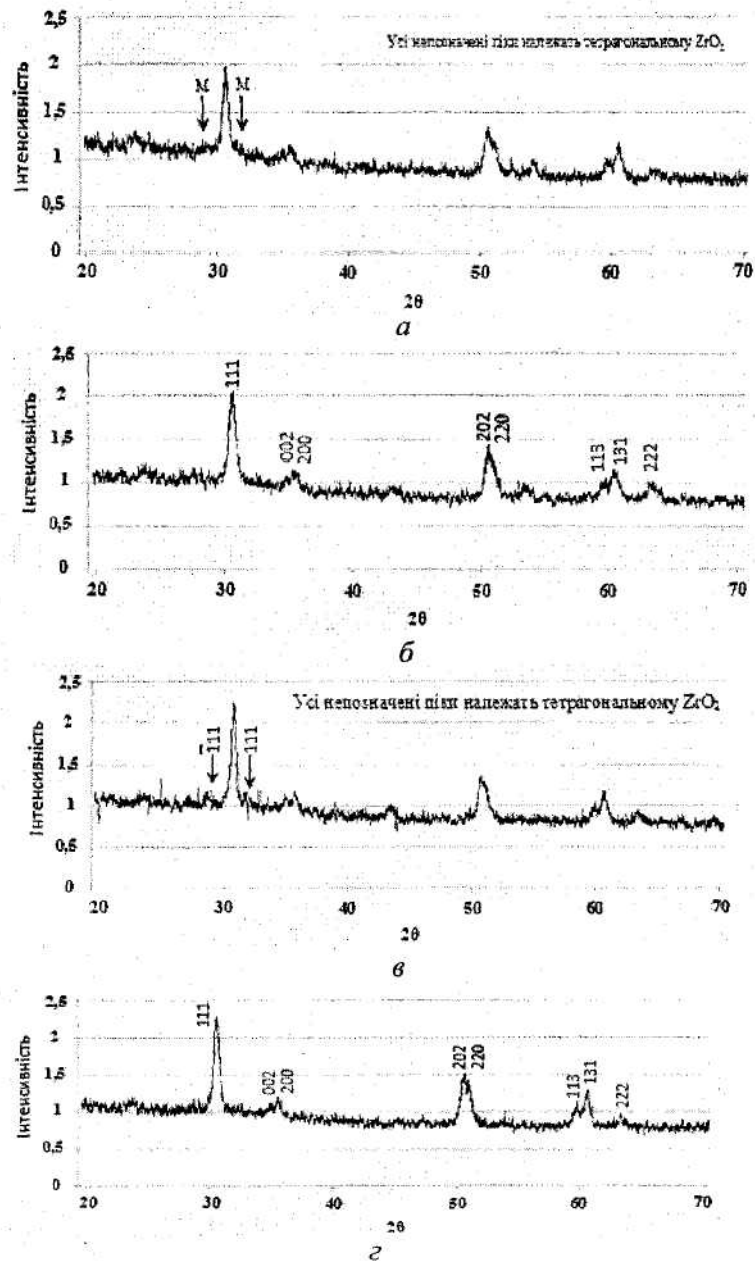


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми кальцинованих порошоків оксиду цирконію з 0,75% (мол.) (а, в) та 1,5% (мол.) Y_2O_3 (б, г), які одержані хімічним співосадженням (а, б), гідротермальним синтезом (в) та термічним розкладом (г).

Однією з головних причин агломерування наночастинок є сили Ван-дер-Ваальса, які виникають між частинками розмірами менше 1 мкм та призводять до адгезії одних частинок до інших з утворенням слабких чи міцних агломератів. Формування тих чи інших агломератів залежить в основному від подальших процесів обробки порошоків. Отже, порошки з слабкими агломератами можуть бути далі легко зруйновані, на відміну від сильно агломерованих порошоків. Тобто у випадку синтезу хімічним співосаджен-

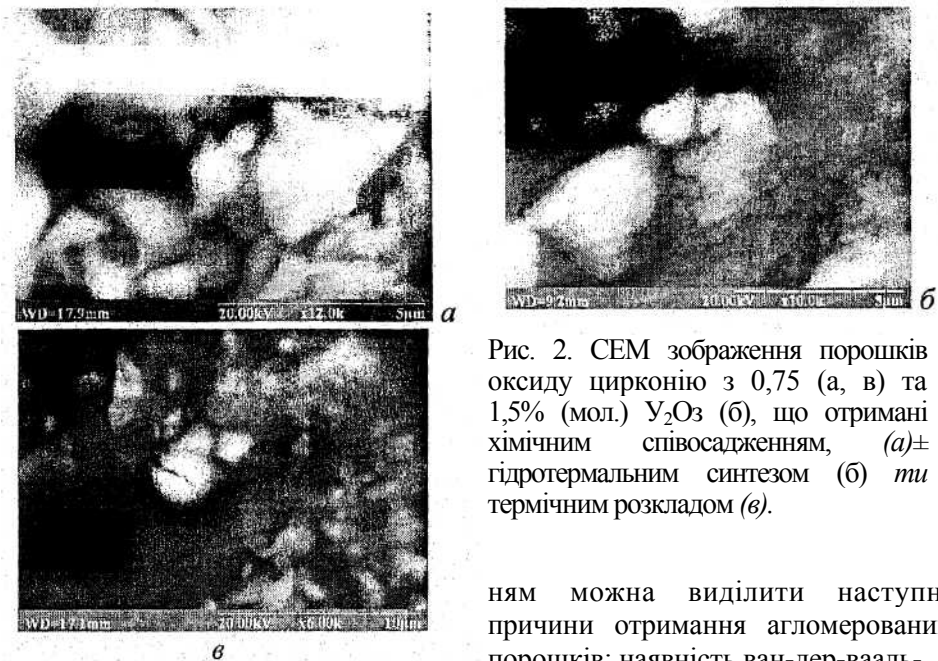


Рис. 2. СЕМ зображення порошків оксиду цирконію з 0,75 (а, в) та 1,5% (мол.) Y_2O_3 (б), що отримані хімічним співосадженням, (а)± гідротермальним синтезом (б) та термічним розкладом (в).

ням можна виділити наступні причини отримання агломерованих порошків: наявність ван-дер-ваальсових сил, утворення шийок між частинками під час синтезу, сушки чи кальцинації.

Наступні стадії обробки гідроксиду, такі як багаторазове промивання водою, етанолом та ультразвукове редиспергування, повинні бути направлені на зменшення сили зв'язків та розмірів для запобігання збереження агломератів. Використання тільки промивки $Zr(OH)_4$ водою без наступного промивання етанолом та обробки ультразвуком у даній роботі призводить до формування міцних шийок між частинками [4] за рахунок великого поверхневого натягу води. У процесі сушки залишки води та адсорбована волога також призводять до агломерування порошку внаслідок "стягування" його під дією капілярних сил. Це вимагає наступного подрібнення висушеного порошку, тобто розмір агломератів буде вже в деякій мірі визначатися ефективністю подрібнення.

При кальцинації порошку відбувається його агломерація за рахунок утворення міцних контактів між кристалітами. Міцність утворених агломератів, як правило, залежить від режимів нагріву та температури [6]. Отже, використання неізотермічної кальцинації, режими якої були вибрані на основі аналізу робіт [3, 6], дозволило в деякій мірі уникнути дуже сильної агломерації порошку. Однак, оскільки аморфні порошки були агломеровані, запобігти утворенню міцних контактів під час кальцинації було неможливо.

При гідротермальній синтезі порошків ZrO_2 з добавками 0,75 та 1,5% (мол.) Y_2O_3 агломерація частинок відбувається за тими ж механізмами, що і для порошків, які отримані хімічним співосадженням. Однак застосування етанолу для промивки дозволило уникнути сильного агломерування, оскільки поверхневий натяг етанолу втричі менший за такий води. Кількість разів промивки порошку також має вплив на розмір вторинних агрегатів, які зменшуються зі збільшенням кількості операцій внаслідок видалення домішок з поверхонь частинок [4]. Але, зазвичай, такої обробки недостатньо для остаточного подрібнення агломератів. Уникнення проміжного охолодження між сушкою та кальцинацією

порошку також дозволило зберегти порошки від насичення їх вологою з повітря. Розмір агрегатів порошку складає 40—80 нм, а агломератів — 0,2—4 мкм, але вони є доволі крихкими (рис. 2, б).

У випадку отримання порошків термічним розкладом (рис. 2, в), згідно з табл. 2, розмір агломератів знаходиться приблизно в тих же межах, що і для хімічно співосаджених порошків. А розмір кристалітів, який визначений за формулою Шеррера, складає 10—19 нм. Вторинні агрегати мають розмір у діапазоні 82—430 нм.

На відміну від хімічних методів осадження, прекурсори на самому початку синтезу є достатньо агломерованими, а гомогенність порошків визначається якістю змішування. Міцні агломерати аморфного порошку $ZrO_2-U_2O_3$ з домішками хлоридів починають утворюватися при розкладі сечовини та випаровуванні води. Оскільки сечовина реагує з гідридами $ZrOCl_2$ та YCl_3 з утворенням в'язкої рідини з великим поверхневим натягом, виникнення значних капілярних сил між частинками неминуче, а отже, і одержання міцних агломератів також. Підтвердженням наявності значних капілярних сил можна вважати присутність у порошку достатньо великих сфер (рис. 2, в, позначена стрілкою) розміром до 3 мкм, які утворюються за рахунок "стягування" наночастинок капілярними силами. Дані обставини викликають необхідність подальшого механічного подрібнення агломератів та зменшення їх розмірів. Руйнування агломератів також відбувається при неізотермічній кальцинації внаслідок інтенсивного розкладу хлоридів, випаровуванні залишків вологи, сечовини.

Іскрове плазмове спікання порошків проводили за режимами та умовами, які наведені в табл. 1. Спроби спікати порошки, які отримані термічним розкладом та хімічним співосадженням, при температурах нижче 1500 °С не мали успіху. Згідно з табл. 2, це підтверджує, що ці порошки є сильно агломерованими ще на етапі синтезу. Ще однією з причин неможливості спікання порошків при температурах нижчих за 1500 °С можуть бути залишки в них хлоридів внаслідок їх неповного видалення на стадії промивки [7]. Таким чином, із порошків, які спікали іскровим плазмовим методом при температурі 1500 °С, отримати зразки густиною більше 82% від теоретичної не вдалося по вказаним причинам. Протилежна ситуація має місце у випадку спікання гідротермальних порошків, які ущільнювались до густини 99,5% від теоретичної при температурі 1000 °С.

Після спікання і полірування керамік 0,75Y-TZP та 1,5Y-TZP вимірювали їх мікротвердість та визначали коефіцієнт тріщиностійкості. Дані вимірювань представлені у табл. 3.

Т а б л и ц я 3. Усереднені значення мікротвердості і коефіцієнта тріщиностійкості 0,75Y-TZP та 1,5Y-TZP керамік

Метод отримання порошків	HV , ГПа		K_{Ic} , МПа·м ^{-1/2}		HV , ГПа	K_{Ic} , МПа·м ^{-1/2}
	0,75Y-TZP	1,5Y-TZP	0,75Y-TZP	1,5Y-TZP	1,5Y-TZP	
1	9,27	8,2	9	10,9	—	—
2	9,92	8,67	9,2	11	—	—
3	10,4	9,9	10,5	12,4	9—12*	11,9—13,9*

* Дані взяті для порівняння із роботи [3].

Головною причиною низької твердості за Віккерсом у порівнянні зі значеннями, що були отримані у роботі [2], є залишкова поруватість зразків, які одержані із хімічно співосалжених та термічно розкладених порошків. Ця ж пористість призводить до зародження та розповсюдження тріщин. Причиною дещо нижчих значень K_{Ic} для 0.75Y-TZP кераміки у порівнянні з 1,5Y-TZP може бути мала кількість метастабільної тетрагональної фази, її низька стабільність. Грубозерниста структура кераміки поряд з низьким вмістом Y_2O_3 також викликає зменшення кількості кисневих вакансій, наявність яких збільшує стабільність тетрагональної фази [1]. Оптимум спостерігається при вмісті 1,5—2% (мол.) Y_2O_3 , подальше збільшення кількості Y_2O_3 призводить до перестабілізації тетрагональної фази [1, 2] та деградації механічних властивостей.

Висновки

Наноструктурні порошки, які отримані хімічним співосадженням та термічним розкладом, сильно агломеруються без належної постсинтезної обробки та консолідуються іскровим плазмовим спіканням лише при 1500 °С. Мікротвердість кераміки із порошків, які синтезовані цими методами, не перевищує 9,92 та 8,67 ГПа при тріщиностійкості 9,2 та 11 МПа·м^{-1/2} для 0,75Y-TZP та 1,5Y-TZP відповідно. Гідротермально синтезовані нанопорошки з розміром агломератів 40—80 нм добре спікаються вже при 1000 °С. Твердість за Віккерсом для 0,75Y-TZP та 1,5Y-TZP керамік із гідротермальних порошків дорівнює 10,4 і 9,9 ГПа, а тріщиностійкість — 10,5 і 12,4 МПа·м^{-1/2} відповідно. Отже, уникнення агломерації нанопорошку під час синтезу є запорукою отримання високоякісної наноструктурної кераміки.

1. *Basu B.* Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics // *Internat. Mater. Rev.* — 2005. — 50, No. 4. — P. 239—256.
2. *Vasylykiv O. O., Sakka Y., Skorokhod V. V.* Low-temperature processing and mechanical properties of zirconia and zirconia-alumina nanoceramics // *J. of the Amer. Ceram. Soc.* — 2003. — 86, No. 2. — P. 299—304.
3. *Vasylykiv O. O., Sakka Y.* Nonisothermal synthesis of yttria-stabilized zirconia nanopowder through oxalate processing: I. Characteristics of Y-Zr oxalate synthesis and its decomposition // *Ibid.* — 2000. — 83, No. 9. — P. 2196—2202.
4. *Vasylykiv O. O., Sakka Y.* Synthesis and colloidal processing of zirconia nanopowder // *Ibid.* — 2001. — 84, No. 11. — P. 2489—2494.
5. *Oliveira A. P., Torem M. L.* The influence of precipitation variables on zirconia powder synthesis // *Powder Technology.* — 2001. — 119, No. 2. — P. 181—193.
6. *Vasylykiv O. O., Sakka Y., Borodians'ka H.* Nonisothermal synthesis of yttria-stabilized zirconia nanopowder through oxalate processing: II. Morphology manipulation // *J. of the Amer. Ceram. Soc.* — 2001. — 84, No. 11. — P. 2484—2488.
7. *Readey M., Readey D.* Sintering of ZrO_2 in HCl atmospheres // *Ibid.* — 1986. — 69, No. 7. — P. 580—582.