

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЕВРОПИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО
СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

А.А. Карауглан, В.Д. Пайгин, Т.Р. Алишин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: timemygod3@gmail.com

**INFLUENCE OF EUROPEAN OXIDE ON THE SPARK PLASMA SINTERING PROCESS ON CUBIC
ZIRCONIA CERAMICS**

A.A. Karauglan, V.D. Paygin, T.R. Alishin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Hasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: timemygod3@gmail.com

***Abstract:** Transparent ceramics based on cubic zirconia doped with europium oxide(0,1 – 3 wt.%) was synthesized by spark plasma sintering at temperature 1300°C and pressure 140 MPa. Optical properties of sintered samples was investigated. Influence of europium oxide on spark plasma sintering processes has been discussed.*

Введение. Керамика на основе диоксида циркония имеет широкий спектр применения благодаря высокой температуре плавления, диэлектрической проницаемости, термической, механической и коррозионной стойкости, высоким коэффициентом теплового расширения [1]. Кроме того, этот материал прозрачен для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн, что делает его перспективным оптическим материалом [2].

В настоящее время, в связи с развитием оптического приборостроения, возникает необходимость создания новых материалов с регулируемым спектром светопропускания, управление которым возможно путем изменения параметров и условий изготовления керамики, её пост термического отжига или введением различных добавок в основной состав поликристаллического материала[3].

Актуальным для этих целей представляется использование оксидов редкоземельных элементов из ряда Ce, Eu, Tb, Dy, введение которых позволяет не только изменять спектр светопропускания, но и повышает люминесцентные свойства керамики, что увеличивает область её вероятного применения [4].

В настоящей работе изучено влияние оксида европия (0; 0,1; 0,5; 1; 3 масс. %) на процесс электроимпульсного плазменного спекания прозрачной керамики на основе диоксида циркония.

Материалы и методики исследований. В качестве основного материала был выбран коммерческий нанопорошок кубического ZrO_2 , стабилизированный 10 мол. % Y_2O_3 (YSZ), (TZ-10YS, Tosoh, Japan). В качестве допанта был выбран коммерческий порошок Eu_2O_3 (Неваторг, Россия). Смешивание порошковых компонентов (содержание Eu_2O_3 – 0; 0,1; 0,5; 1; 3 масс. %) проводили в изопропиловом спирте с использованием мощного ультразвукового воздействия (~1,2 кВт) в течение 12 минут. Полученные смеси высушивали на воздухе до полного испарения изопропилового спирта.

Керамические образцы изготавливали методом электроимпульсного плазменного спекания (SPS) на установке SPS-515S (Syntex Inc.). Процесс проходил в вакууме при температуре 1300 °С, время выдержки - 10 минут; скорость нагрева - 5°С / мин. Давление в процессе спекания изменялось в диапазоне от 110 до 140 МПа. Данные об изменении температуры и линейных размеров образцов в процессе SPS регистрировались встроенным технологическим оборудованием.

Термический отжиг образцов проводили на воздухе при температуре 900 °С в течение 4 часов.

Полученные образцы полировались на установке EcoMet 300 (Buehler, Швейцария). Плотность образцов оценивали методом гидростатического взвешивания. Исследования структуры образцов проводили методом СЭМ - JSM 7500FA (Япония). Оптические свойства полученной керамики исследовали при помощи двухлучевого сканирующего спектрофотометра СФ-256 УВИ (ЛОМО, Россия).

Результаты. Свойства спеченных керамических образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства полученных образцов керамики

Содержание Eu_2O_3 , мас. %	Плотность отн. (%)	Коэффициент поглощения света при λ_{600} нм, см^{-1}	Коэффициент поглощения света при λ_{1620} нм, см^{-1}
0	98,39	4,21	2,06
0,1	98,80	7,57	3,19
0,5	98,53	9,53	4,08
1	98,89	11,62	5,42
3	98,09	11,12	4,94

Как видно из таблицы, введение допанта в YSZ-керамику не оказывает существенного влияния на плотность, однако приводит к значительному изменению оптических свойств – таблица 1. В видимой области спектра, при введении 1 масс. % Eu_2O_3 , коэффициент поглощения света увеличивается с 4,21 до 11,62 см^{-1} . Для ближней области инфракрасного спектра наблюдается аналогичная зависимость, так изменение концентрации Eu_2O_3 с 0 до 1 масс. %, приводит к повышению коэффициента поглощения света с 2,06 до 5,42 см^{-1} . Анализ СЭМ-изображений представленных на рисунках 1 и 2, показывает, что отдельные частицы Eu_2O_3 достаточно равномерно распределены в объеме керамики. Крупные частицы допанта, агломераты не разбитые ультразвуковым воздействием, имеют пористую структуру которую наследует керамика. В процессе SPS частицы, из которых состоит агломерат, спекаются между собой, образуя крупные включения второй фазы, наличие которых оказывает негативное влияние на оптические свойства полученной керамики.



Рис. 1. Типичное СЭМ-изображение поверхности YSZ керамики допированной Eu_2O_3

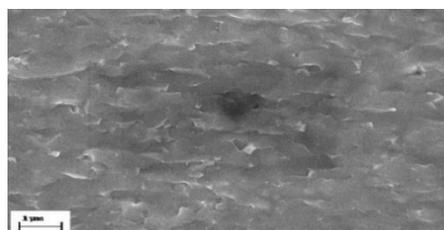


Рис. 2. Типичное СЭМ-изображение микроструктуры YSZ-керамики

По данным полученным в процессе SPS-спекания для образцов YSZ керамики с различным содержанием допанта Eu_2O_3 были построены графики линейной усадки при температуре 1300°С и давлении изменяющимся от 110 до 140 МПа представленные на рисунках 3 и 4 соответственно.

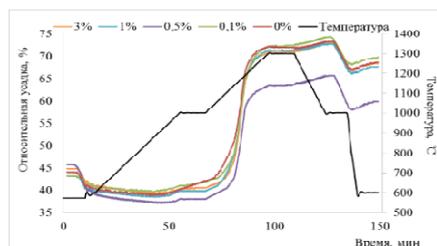


Рис. 3. Кривые относительной усадки в зависимости от времени и температуры.

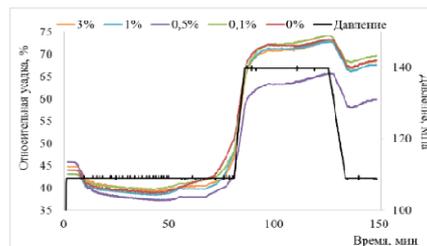


Рис. 4. Кривые относительной усадки в зависимости от времени и давления.

Процессы, происходящие на представленных зависимостях можно разбить на несколько этапов: регистрация температуры начинается при 573°C, что обусловлено технологическими особенностями установки. Первичная усадка, до 40 %, обусловлена приложением к образцу давления до начала нагрева. Начало термической усадки для всех образцов наблюдается температуре 1000°C – это условная точка начала процесса спекания. Интенсивная усадка наблюдается при температуре 1100-1190°C, в этом температурном диапазоне происходит повышение давления до 140 МПа. Последующая усадка вызвана спеканием образцов до температуры 1300°C. При температуре 1000°C наблюдается увеличение линейных размеров образцов в среднем на 5%, что связано с понижением давления с 140 МПа до 110 МПа, в результате чего проявляются эффекты упругопластического последействия.

Заключение. В результате проведенных исследований получены образцы светопропускающей керамики на основе кубического диоксида циркония допированные 0,1 - 3 масс. % оксида европия. Исследованы оптические свойства и микроструктура керамических образцов.

Установлено, что введение Eu_2O_3 в керамику на основе кубического ZrO_2 не оказывает существенного влияния на плотность последней. Также наличие допанта и его концентрация в исследуемом диапазоне, не оказывает существенного влияния на процесс консолидации образцов.

С увеличением содержания Eu_2O_3 от 0 до 3 масс. %, наблюдается увеличение коэффициента поглощения света для различных длин волн, с максимальным значением при 1 мас. % Eu_2O_3 .

Исследование выполнено на базе НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета, при поддержке Российского научного фонда проект № 17-13-01233.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vidya Y. S., Anantharaju K. S., Nagabushana H., Sharma S. C., Prashantha S.C. & Shivakumara C. (2015). Combustion synthesized tetragonal ZrO_2 : Eu^{3+} nanophosphors: structural and photoluminescence studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135, 241-251.
2. Valiev, D., Khasanov, O., Dvilis, E., Stepanov, S., Polisadova, E., & Paygin, V. (2018). Luminescent properties of MgAl_2O_4 ceramics doped with rare earth ions fabricated by spark plasma sintering technique. *Ceramics International*, 44(17), 20768-20773.
3. Wang, S. F., Zhang, J., Luo, D. W., Gu, F., Tang, D. Y., Dong, Z. L & Kong, L. B. (2013). Transparent ceramics: processing, materials and applications. *Progress in Solid State Chemistry*, 41(1-2), 20-54.
4. Jiang, C., Yang, Q., Lu, S., Lu, Q., & Yuan, Y. (2014). Enhanced Eu^{3+} emission of $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}:(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ transparent ceramics synthesized in H_2 atmosphere for modern lighting and display. *Materials Letters*, 130, 296-298.