

УДК: 538.975  
PACS: 65.40.-b

## Спекание нано – структурированной керамики $Y_2O_3$

Ю.И. Бойко, Т.Г. Гарбовицкая, Ю.В. Малюкин, А.А. Масалов,  
П.В. Сухомлин

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,  
Украина, 61077, г. Харьков, пл. Свободы, 4;  
Институт Цинтилляционных Материалов АН Украины,  
Украина, 61001, г. Харьков, пр. Ленина 60.*

Исследован процесс спекания нано – размерного кристаллического порошка  $Y_2O_3$  при температуре фазового превращения. Показано, что спекание в этих условиях характеризуется аномально большой скоростью переноса вещества в процессе уплотнения материала без существенного роста размеров зерен.

Получена информация о механизме пластической деформации при спекании.

Синтезирован нано – структурированный поликристаллический материал (керамика) на основе оксида иттрия.

**Ключевые слова:** спекание, фазовое превращение, нано – структурированная керамика.

Досліджено процес спікання нано – розмірного кристалічного порошку

$Y_2O_3$  при температурі фазового перетворення. Показано, що спікання в цих умовах характеризується аномально великою швидкістю переносу речовини в процесі ущільнення матеріалу без істотного росту розмірів зерен.

Отримана інформація про механізм пластичної деформації при спіканні.

Синтезовано нано – структурований полікристалічний матеріал (кераміку) на основі оксиду іттрія.

**Ключові слова:** спікання, фазове перетворення, нано – структурована кераміка.

In ceramic compacts prepared by this technique sintering rates were increased and, consequently, sintering temperatures as low as half the melting temperature have been reported for  $Y_2O_3$ . The rates of recrystallization process were decreased.

It is concluded that sintering process and creep deformation occurs by an interface reaction controlled mechanism (Ashby – Verral mechanism).

Nano – structured ceramic  $Y_2O_3$  was received.

**Keywords:** sintering, phase transformation, nano-structured ceramic.

### Введение

Одним из наиболее распространенных технологических методов, используемых для получения керамики на основе порошков тугоплавких соединений, является метод высокотемпературного спекания (прессование под давлением в условиях повышенной температуры) [1]. Особый интерес представляет процесс спекания нано – структурированной керамики, т.е. получение поликристаллического материала, который характеризуется размером структурного элемента (зерна)  $\sim 10 - 100$  нм. Этот интерес обусловлен тем, что такой материал обладает особыми функциональными свойствами: повышенной твердостью, большой термической и химической стойкостью и др. [2]. В частности, керамика на основе тугоплавких оксидов характеризуется светопрозрачностью (прозрачностью) в широкой области спектра и является важным конструкционным материалом, используемым при изготовлении линз,

рабочих стержней для твердотельных лазеров, трубок – оболочек натриевых ламп высокого давления, а также для создания различного рода устройств, применяемых в радиационном приборостроении, спектроскопии и т.д. [3]. При этом следует подчеркнуть, что для проявления указанных выше уникальных свойств нано – структурированного керамического материала, кроме требования малости размера структурного элемента, необходимо также, чтобы плотность материала была близка к теоретическому значению. Очевидно, что названные два требования являются взаимно конкурирующими. Поэтому, чтобы удовлетворить этим требованиям, возникает необходимость обеспечения специальных условий, оптимизирующих процесс спекания при получении керамического материала. Основными варьируемыми параметрами, определяющими условия спекания, являются: температура спекания, длительность высокотемпературной выдержки и величина давления прессования. При выборе конкретных значений указанных параметров руководствовались

тем, что основным процессом, контролирующим массоперенос, который необходим для уплотнения порошковой заготовки при спекании, является высокотемпературная пластическая деформация вещества (крип) [4]. Сопутствующим же процессом, протекающим одновременно с процессом деформации и обуславливающим ухудшение функциональных свойств керамического материала, является процесс рекристаллизации (рост размеров зерен). Очевидно, что, поскольку оба эти процесса интенсифицируются с повышением температуры и увеличением времени отжига, то и возникает необходимость оптимального выбора значений именно этих параметров. Такая оптимизация в конечном итоге должна обеспечить синтез материала, который обладает, с одной стороны, максимальной плотностью, а с другой стороны, характеризуется минимально возможным (нано – метрическим) размером зерен.

В данной работе предложен оптимальный режим спекания, обеспечивающий необходимые условия для синтеза нано – структурированного керамического материала  $Y_2O_3$ , плотность которого, приближается к теоретическому значению.

Оптимизация процесса спекания была достигнута благодаря тому, что в качестве исходного вещества для спекания были избраны нано – метрические порошки, размер которых варьировался в интервале значений:  $\sim 5 - 50$  нм. При этом, фазовое состояние порошинок, размер которых  $< 15$  нм, характеризуется моноклинной кристаллической решеткой, а структура порошинок с размером  $> 15$  нм – кубической решеткой [5]. Следовательно, исходные порошки, представляли собой смесь порошков двух структурных состояний (фаз). При этом переход в однофазное состояние (моноклинная фаза превращается в кубическую фазу) происходит при температуре  $\sim 750^\circ C$  и длительности отжига  $\sim 5 - 10$  мин [5].

В проведенных экспериментах – спекание исходных порошков происходит в температурном интервале  $(760 - 800)^\circ C$  при длительности высокотемпературной изотермической выдержки от  $(5 - 29)$  мин. Это означает, что спекание осуществлялось одновременно со структурным превращением значительной доли частиц исходного порошка. В таких условиях, как известно [6], резко снижается сопротивление пластичности и, соответственно, значительно интенсифицируется перенос вещества, который необходим для достижения максимального уплотнения материала. Это связано с тем, что перестройка кристаллической решетки в процессе фазового превращения обеспечивает значительное ускорение диффузионно-дислокационных процессов, в частности, и в том случае, когда они происходят на границах раздела зерен [6]. Именно эти процессы на границах зерен определяют возможность реализации наиболее эффективного механизма переноса вещества за счет взаимного скольжения

зерен как целого в процессе пластической деформации (механизм сверхпластического течения) [7]. При этом, поскольку температура фазового превращения составляет всего  $\sim 1/3$  от температуры плавления, то рост размеров зерен в процессе спекания в этих условиях остается практически заблокированным. Это связано с тем, что перенос вещества в процессе рекристаллизации контролируется механизмом диффузии индивидуальных атомов, а не перемещением зерен как целого, и, соответственно, является мало эффективным при столь незначительной температуре [6]. Следовательно, спекание нано – размерных порошков при температуре, соответствующей температуре «низкотемпературного» фазового превращения, должно происходить в условиях, способствующих получению максимально плотного и, в тоже время, нано – структурированного керамического материала.

Результаты исследования процесса спекания кристаллического порошка  $Y_2O_3$  в описанном выше режиме и составляют содержание данной работы.

### Эксперимент и его результаты

В качестве объекта исследования был избран кристаллический порошок  $Y_2O_3$ , полученный химическим методом “золь – гель” [8]. Размеры порошинок в исходном состоянии характеризовались достаточно широким интервалом значений:  $\sim 5 - 40$  нм (рис.1). Определенное количество порошка ( $\sim 0,3$  г) помещали в графитовую прессформу и подвергали прессованию при комнатной температуре под давлением 0 до  $10$  т/см<sup>2</sup>. Используемая схема нагружения представлена на рис 2.

Полученный образец имел форму цилиндрической таблетки диаметром 3 мм и высотой 0,5 мм. В дальнейшем, не снижая давление, образец вместе с прессформой нагревался до температуры, которая незначительно превышала температуру структурного превращения ( $\sim 760^\circ C$ ).

В процессе отжига в течение  $\sim 30$  мин происходило уплотнение (спекание) образца, сопровождаемое уменьшением приложенного давления. После этого температуру образца вместе с прессформой снижали до комнатной температуры со скоростью  $\sim 20$  град/мин. Прессование и спекание проводили в вакууме  $\sim 10^{-2}$  Па.

В качестве параметра, характеризующего уплотнение образца при спекании служила безразмерная дилатация (усадка):  $\varepsilon = (h_0 - h)/h_0$ , здесь  $h_0$  и  $h$  – начальная и текущая высота прессовки. Величину усадки на разных этапах процесса спекания образца кроме непосредственного измерения также рассчитывали по изменению величины прикладываемого давления. При этом руководствовались тем, что используемая схема нагружения характеризуется линейной зависимостью

между величиной давления и упругой деформацией пружины, передающей давление на образец. Деформация же самой пружины контролировалась специальным датчиком (рис 2).

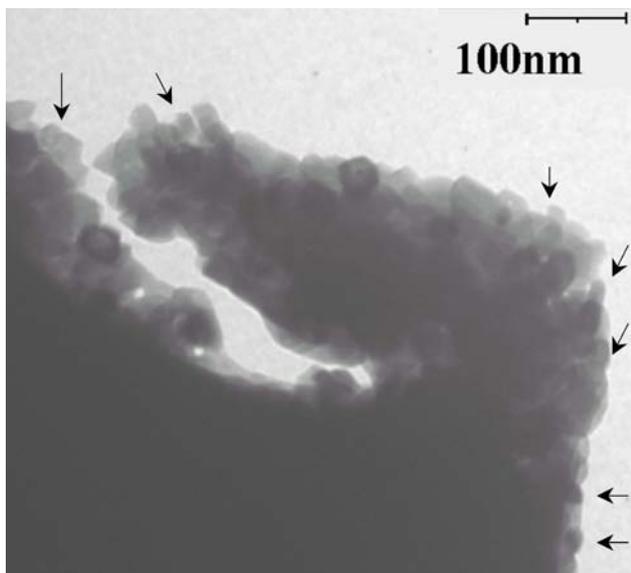


Рис. 1. Микрофотография исходного порошка  $Y_2O_3$ , стрелочками указаны отдельные порошинки сразмерами < 15 нм.

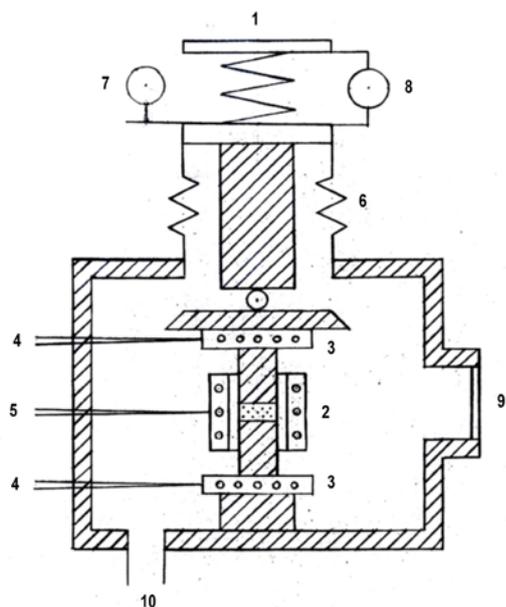


Рис. 2. Схема установки для высокотемпературного спекания керамики: 1 – пресс до ~ 500 МПа; 2 – матрица с нагревателем до ~ 1100°C; 3 – торцевой нагреватель; 4 – термопара к торцевому нагревателю; 5 – термопара к матрице; 6 – сильфон; 7 – прибор, контролирующий изменение размера образца в процессе компактирования; 8 – прибор, контролирующий сжатие пружины; 9 – окошко для наблюдения; 10 – выход к насосу.

На рисунках 3а, 3б и 4 приведены типичные зависимости, характеризующие изменение температуры образца, уменьшение величины прикладываемого давления и кинетику усадки прессовки в процессе спекания. На рис. 5 приведена фотография структуры синтезированного нами керамического материала  $Y_2O_3$ .

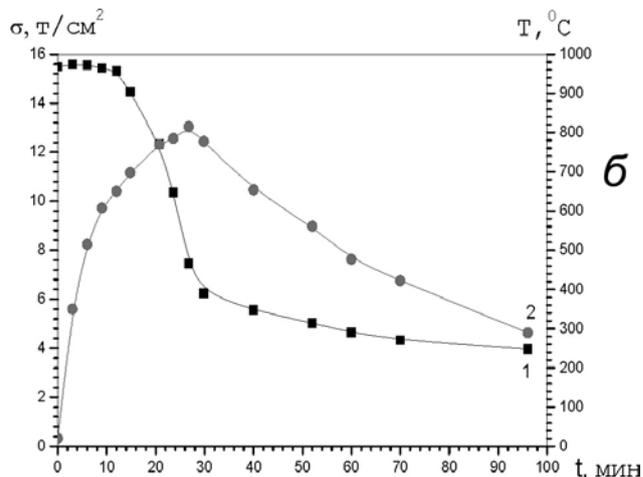
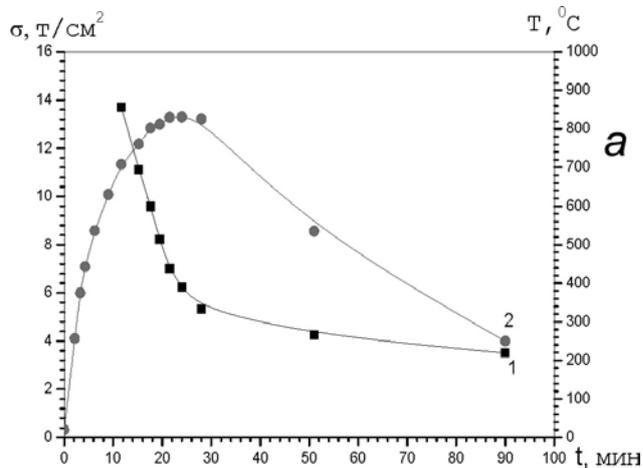


Рис. 3. Зависимость изменения давления и температуры от времени в процессе спекания керамики  $Y_2O_3$  при длительности высокотемпературной выдержки: а – 2 мин, б – 5 мин; 1 – напряжение, 2 – температура.

### Обсуждение полученных результатов

Полученные в наших экспериментах зависимости (рис. 3), свидетельствуют о том, что при достижении температуры ~ 760°C наблюдается уменьшение величины действующего давления, сопровождаемое усадкой образца. При этом величина усадки достигает величины ~ 80% (рис. 4). Эти результаты согласуются с представлениями о том, что максимальное уплотнение образца реализуется при достижении температуры структурного превращения. В пользу правильности сделанного вывода свидетельствует сравнение кривых усадки, полученных при двух различных режимах

спекания (рис. 3а и 3б). В одном из используемых нами режимов спекания (рис.3б), было сокращено время выдержки при максимальной температуре спекания до 5 минут, т.е. примерно в шесть раз. При этом скорость и величина усадки образца практически не изменились. Кроме того, спекание порошка при температуре < 750°C, т.е. при температуре ниже температуры фазового превращения, характеризуется на порядок меньшей усадкой и практически не приводит к уплотнению образца.

Таким образом, эти результаты дают основание полагать, что усадка образца происходит одновременно с перестройкой кристаллической решетки порошинок в процессе структурного превращения.

Подтверждением правильности сделанного вывода свидетельствует также сравнение полученных данных с результатами исследования процесса спекания точно такого же по размерам порошка  $Y_2O_3$ , но находящегося в одной фазе (кубической).

Сравнение величин усадки и плотности материала для этих двух сортов порошков, спекавшихся при одинаковой температуре и давлении прессования, показывает, что в последнем случае усадка образца характеризуется в четыре, а плотность почти в два раза меньшими значениями [9].

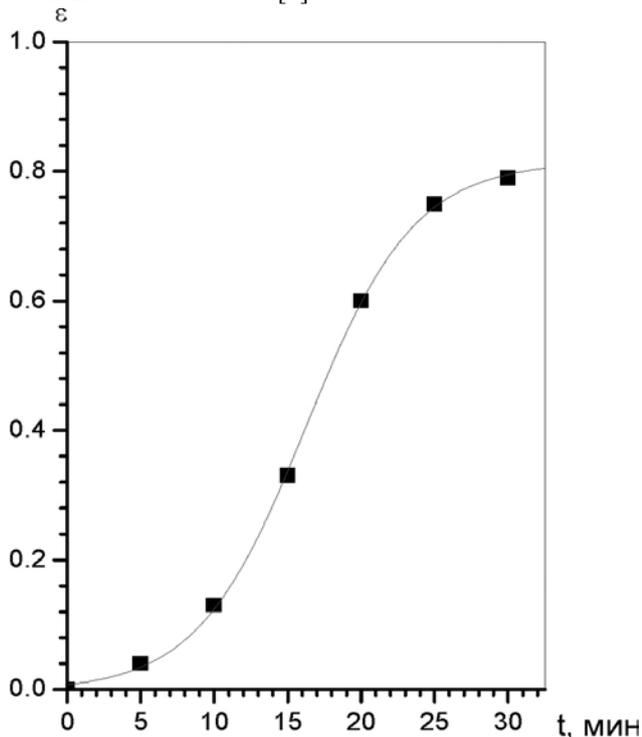


Рис. 4. Зависимость усадки образца в процессе спекания керамики  $Y_2O_3$  при изменении давления и температуры в режиме, представленном на рис. 3б.

Анализ зависимости скорости усадки от величины прикладываемого напряжения свидетельствует о том, что в опытах хорошо выполняется закон  $de/dt \sim \sigma^n$  с показателем степени  $n \approx 2$  (см. рис. 6). Этот

результат дает основание утверждать, что основным механизмом транспорта вещества в процессе спекания исследуемого порошка в избранном режиме является механизм взаимного скольжения зерен вдоль границ раздела (механизм Эшби – Феррала или, так называемый, механизм «сверхпластической» деформации поликристаллического материала [7]).

Кроме описанных выше исследований, было проведено также измерение плотности и изучили структурное состояние полученной керамики. Оказалось, что плотность синтезированного материала составляет ~ 98 – 99% от теоретического значения, а его структура характеризуется размером кристаллических зерен  $\leq 50$  нм (см. рис. 5). Таким образом, максимальное уплотнение исследуемых порошков в описываемом режиме спекания сопровождается лишь незначительным увеличением размеров зерен. При этом незначительный локализованный массоперенос наблюдается лишь на границах раздела порошинок. Об этом свидетельствует появление огранки отдельных зерен.

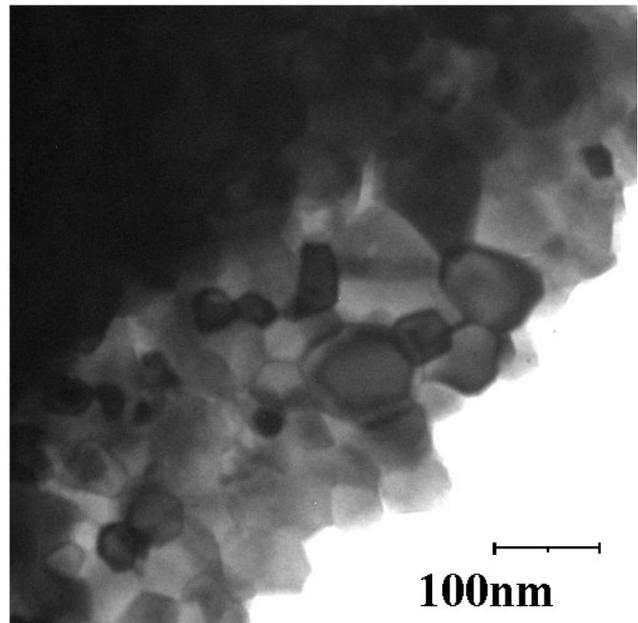


Рис. 5. Микрофотография наноструктурированной керамики  $Y_2O_3$ , синтезированной спеканием в условиях структурного превращения.

Подводя общий итог обсуждению полученных результатов, можно заключить, что в данной работе реализован специальный режим спекания, проводимый одновременно с фазовым превращением. Это позволило синтезировать наноструктурированный прозрачный керамический материал, плотность которого достигает ~ 98 - 99% от теоретического значения.

Этот результат позволяет полагать, что полученный материал является весьма перспективным для его технологического использования, в частности, при изготовлении различного рода оптических устройств.

Кроме того, можно предположить, что в связи с тем,

что размер зерна в нано – структурированной керамике примерно соответствует размеру экситонной области, то и люминесцентные свойства такого материала могут существенно отличаться от люминесцентных свойств традиционного поли – или монокристаллического материала.

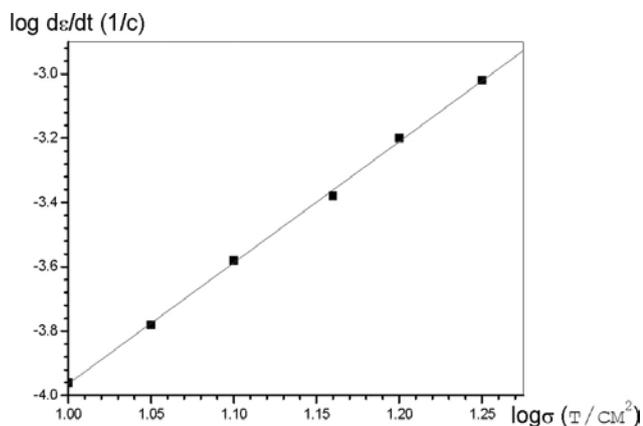


Рис. 6. Зависимость изменения скорости усадки образца при изменении давления, во временном интервале 5–20 мсек.

### Выводы

Предложен и реализован оптимальный режим спекания, использование которого позволило синтезировать прозрачную нано – структурированную керамику на основе порошка тугоплавкого оксида  $Y_2O_3$ .

Оптимизация режима спекания была достигнута благодаря тому, что спекание осуществлялось одновременно с процессом «низкотемпературного» структурного превращения. Именно это обстоятельство позволило реализовать максимально эффективный массоперенос (взаимное скольжение зерен) в процессе уплотнения прессовки и одновременно практически полностью исключить атомный перенос вещества, необходимый для роста зерен.

Основным механизмом, контролирующим перенос вещества при спекании исследуемого порошка в описываемом режиме, является механизм Эшби – Феррала. Он заключается в том, что перенос вещества реализуется путем взаимного скольжения зерен (нано – кристаллов) вдоль их границ раздела при одновременной диффузионной подстройке структурного состояния границ, которая, в свою очередь, определяется взаимодействием точечных дефектов и дислокаций непосредственно на поверхности зерен. Этот процесс существенно ускоряется структурной перестройкой кристаллической решетки, происходящей при фазовом превращении спекаемых порошков.

Полученная информация весьма важна для создания технологии получения нано – структурированных керамических материалов на

основе тугоплавких оксидов и других веществ, характеризующихся наличием «низкотемпературных» фазовых превращений.

1. В.В. Скороход, С.М. Солонин, Физико–металлургические основы спекания порошков, Москва, Metallurgia, 1984, 157 стр.
2. А.В. Рагуля, В.В. Скороход, Консолидированные наноструктурные материалы, Киев, Наукова думка, 2007, 340 стр.
3. Сцинтилляционные материалы. Получение, свойства, применение (сборник статей под редакцией Б.В. Гринева), Харьков, Институт монокристаллов, 2007, 416 стр.
4. F. Wakai, Ceramics international, 17, p.153, (1991).
5. J. R. Groza, NanoStructured Materials, 12, p. 987, (1999).
6. Б.С. Бокштейн, С.З. Бокштейн, А.А. Жуховицкий, Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, Москва, Metallurgia, 1974, 279 стр.
7. M. Ashby, R. Verral, Acta Metall., 21, 149, (1973).
8. W. Zhang, P. Xie, C. Duan, Chem. Phys. Lett., 292, p.133, (1998).
9. Ю.И. Бойко, Т.Г. Гарбовицкая, Вестник ХНУ им В.Н. Каразина, Физика, № 783, 62, (2007).