

УДК 666.3.015.4

**ПРОБЛЕМЫ ЖИДКОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ
ТУГОПЛАВКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ****Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ, Е. И. ГРИШКОВА, А. А. БОЙКО,
В. В. АРТАМОНОВ, С. Г. ЖУКОВЕЦ***Учреждение образования «Гомельский государственный
технический университет имени П. О. Сухого»,
Республика Беларусь***Е. Ф. КУДИНА, С. И. ТЮРИНА***Государственное научное учреждение
«Институт механики металлополимерных
систем НАН Беларуси», г. Гомель, Республика Беларусь***Введение**

Керамика для электроники и оптики характеризуется повышенными требованиями к плотности, однородности и дефектности структуры. Особенно это относится к наличию таких дефектов как остаточные поры, градиент состава внутри зерен, анизотропия свойств по объему керамического материала [1].

Основные усилия технологов и конструкторов керамических лазеров направлены на получение высокоплотного материала на основе иттрий-алюминиевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG), легированного ионами редкоземельных элементов и обладающего лазерным эффектом, например Nd:YAG [2]. Также возможно создание из керамики слоистой композиционной усилительной среды, представляющей собой несколько составов, расположенных друг над другом и выполняющих различные функции. Например, секция Nd:YAG комбинируется с секцией Cr^{4+} :YAG, работающей в качестве пассивного выключателя (Q-switch) [3].

Поликристаллические порошкообразные церий-содержащие фосфоры на основе гранатов также исследуются в качестве активных наполнителей в прозрачные полимерные и стеклообразные матрицы, а также диффузно-отражающих покрытий и перспективны для применения в осветительных и индикаторных устройствах, преобразующих излучение голубых и УФ-светодиодов (СИД) в белый свет со спектром, близким к солнечному спектру [4], [5], [6].

В литературе описано несколько вариантов получения высокоплотной (более 95 % от теоретической плотности) керамики из иттрий-содержащих тугоплавких материалов [7], [8], [9]. Для формирования керамики из иттрий-алюминиевого граната могут быть использованы методы шликерного литья, горячего прессования, а также жидкофазного спекания (табл. 1).

*Таблица 1***Варианты формирования тугоплавких керамических материалов на основе граната**

Керамика	Исходные компоненты	Спекающая добавка	Способ компактирования	Температура формования	Источник
Nd:YAG	$AlCl_3$, YCl_3 , $NdCl_3$	нет	Шликерное литье	1800 °С (вакуум, 20 ч)	[7]
Nd:YAG	Al_2O_3 , Y_2O_3 , Nd_2O_3	ТЭОС (SiO_2)	Горячее изостатическое прессование	1–1600 °С (аргон, 2 ч), 2–1750 °С (вакуум, 20 ч)	[8]
YAG	Al_2O_3 , Y_2O_3	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (пропитка пористой заготовки)	Одноосное прессование	1450–1600 °С (воздух)	[9]

В настоящее время применение в технологии формования тугоплавкой керамики методов шликерного литья и высокотемпературного вакуумного спекания в специальных печах приводит к значительному удорожанию оптических керамических материалов и их неконкурентоспособности с монокристаллическими материалами аналогичного состава. В работах [9], [10] было установлено, что использование жидкофазных спекающих добавок может значительно интенсифицировать процесс уплотнения тугоплавких керамических материалов, а следовательно, удешевить технологию их получения. При жидкофазном спекании в случае хорошего смачивания жидкой фазой твердой фазы увеличивается сцепление частичек. Смачивающая жидкая фаза приводит к увеличению скорости диффузии компонентов и облегчает перемещение частиц твердой фазы. При жидкофазном спекании можно получить практически беспористые изделия при пониженных температурах.

Нами предложена новая схема формирования оптически активных монокристаллических и порошкообразных керамических материалов, основанная на синтезе иттрий-алюминиевых гранатов с введением в состав шихты силикатных добавок-плавней, формирующих при нагревании жидкую фазу и одновременно содержащих легирующие компоненты в необходимых количествах и степени окисления.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Формование заготовки керамического материала осуществляется методом одноосного полусухого прессования с использованием жидкофазных добавок и последующим спеканием в воздушной среде. Для синтеза керамики из иттрий-алюминиевого граната YAG предложено два варианта методики.

Первый вариант подразумевает тщательное смешивание микропорошка Y_2O_3 OX 39-5N (Stanford Mat.Corp., USA), чистотой 99,999 % с размерами частиц 3–5 мкм с наноразмерным коммерческим порошком Al_2O_3 (Merk, I 13,355), чистотой 99,6 %, со средним размером частиц 19 нм, в среде этанола или изопропанола в стехиометрическом отношении, добавку спекающего и легирующего комплекса оксидов (SiO_2 - B_2O_3 - Cr_2O_3 или SiO_2 - B_2O_3 - Ce_2O_3), прессование в таблетку на прессе силой 6 т и последующее спекание в воздушной среде при температуре 1600 °С в течение 2-х часов (рис. 1).

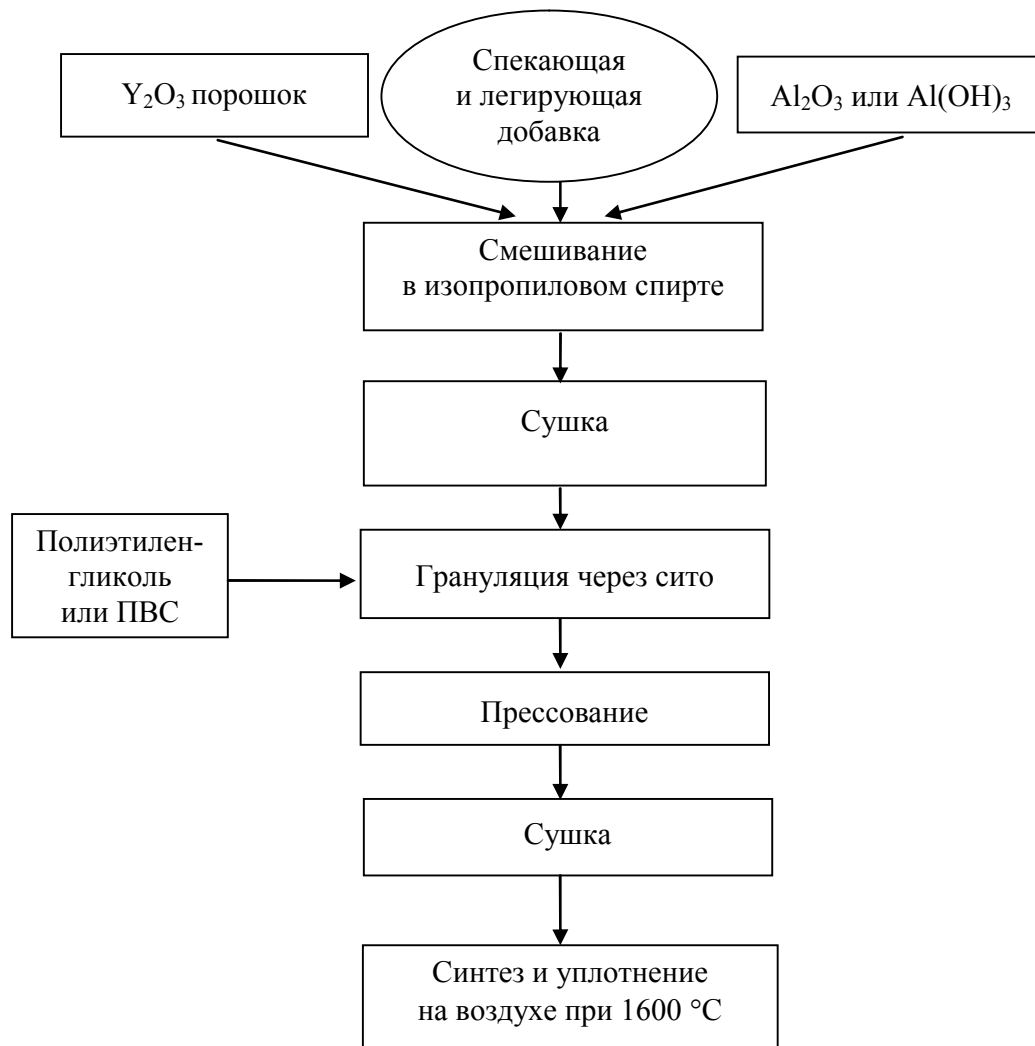


Рис. 1. Схема синтеза керамики $\text{Sr}^{4+}:\text{YAG}$ и $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ с использованием спекающих и легирующих добавок

Второй вариант отличается от первого тем, что в качестве прекурсора оксида алюминия выбирается гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ квалификации ЧДА, а в качестве легирующих и спекающих добавок используются боросиликаты $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$.

Исследование особенностей структуры и фазового состава синтезированных керамических материалов были проведены методами рентгенофазового анализа (РФА), микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), растровой электронной микроскопии (РЭМ). Установлено, что основной фазой поликристаллической керамики является фаза граната химического состава $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Рентгенофазовый анализ образцов керамического материала на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Y}_2\text{O}_3\text{:Sr}$ проводился на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН в CuK_α в монохроматизированном излучении, монохроматизация – вторичная, осуществляется пиролитическим графитом, щели после трубки – Соллера $2^\circ 30'$, 1, 6, перед счетчиком – Соллера $2^\circ 30'$, 0,25, вращение образца в собственной плоскости. Управление дифрактометром, сбор и обработка информации выполнялись с применением программы «X-RAY» автоматизации рентгеноструктурного анализа [11].

Фазовый состав керамического материала на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Y}_2\text{O}_3\text{:Sr}$, полученный на основе расшифровки данных РФА, приведен в табл. 2. В квадратных скобках приведены номера фаз с карточки JCPDS (база данных «PDF.dat» программного комплекса «PDF2.dat» ГНУ «ИПМ НАН Б», г. Минск).

Фазовый состав иттрий-алюминиевой керамики

<i>a</i> (Al, Si)	[24-0035]	Cub	0,1–0,1 %
<i>b</i> Al _{1,7} Si _{0,15} O _{2,85}	[29-0086]	–	0,2–0,2 %
<i>c</i> Y ₃ Al ₅ O ₁₂	[33-0040]	Cub	98,7–98,7 %
<i>d</i> Cr ₂ O ₃	[15-0718]	Tet	0,2–0,2 %
<i>e</i> SiO ₂	[15-0026]	Tetr	0,2–0,2 %
<i>F</i> ε-Al ₂ O ₃	[21-0010]	Hex	0,7–0,7 %

Фаза Y₃Al₅O₁₂ по дифракционной картине идентифицируется несколькими карточками картотеки JCPDS как гранат кубической модификации.

Результаты микрорентгеноспектрального анализ (МРСА) образцов Cr:Y₃Al₅O₁₂, снятые в пяти точках поверхности, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Фазовый состав керамики Cr:Y₃Al₅O₁₂, %

Формула		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
образец	точки				
1	Спектр 1	35,35	4,79	0,00	59,86
2	Спектр 2	35,62	5,18	0,00	59,19
3	Спектр 3	36,00	4,76	0,00	59,24
4	Спектр 4	35,26	5,32	0,00	59,42
5	Спектр 5	36,07	4,88	0,00	59,05
	Среднее	35,66	4,99	0,00	59,35

Исследование поликристаллических образцов хромсодержащей керамики с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) показало, что материал, спеченный при температуре 1600 °С в условиях воздушной газовой среды, состоит из слабо-ограниченных кристаллитов со средними размерами 10–15 мкм. В объеме образца имеется значительное количество замкнутых пор, сформированных, скорее всего, в результате неравномерного уплотнения при одноосном холодном прессовании. Размеры пор составляют порядка 50–100 мкм (рис. 2). Для удаления этих нежелательных пор может быть применен метод горячего прессования, либо вибрационное уплотнение порошка на стадии формирования заготовки. Спектирующая добавка на снимках видна как фазоконтрастная тонкая прослойка химического состава SiO₂ между кристаллитами Y₃Al₅O₁₂. По данным МРСА примесь бора в образцах не идентифицируется. МРСА также не показал наличия Cr₂O₃ в виде отдельной фазы (табл. 3), что говорит, скорее всего, о вхождении ее в состав структуры граната.

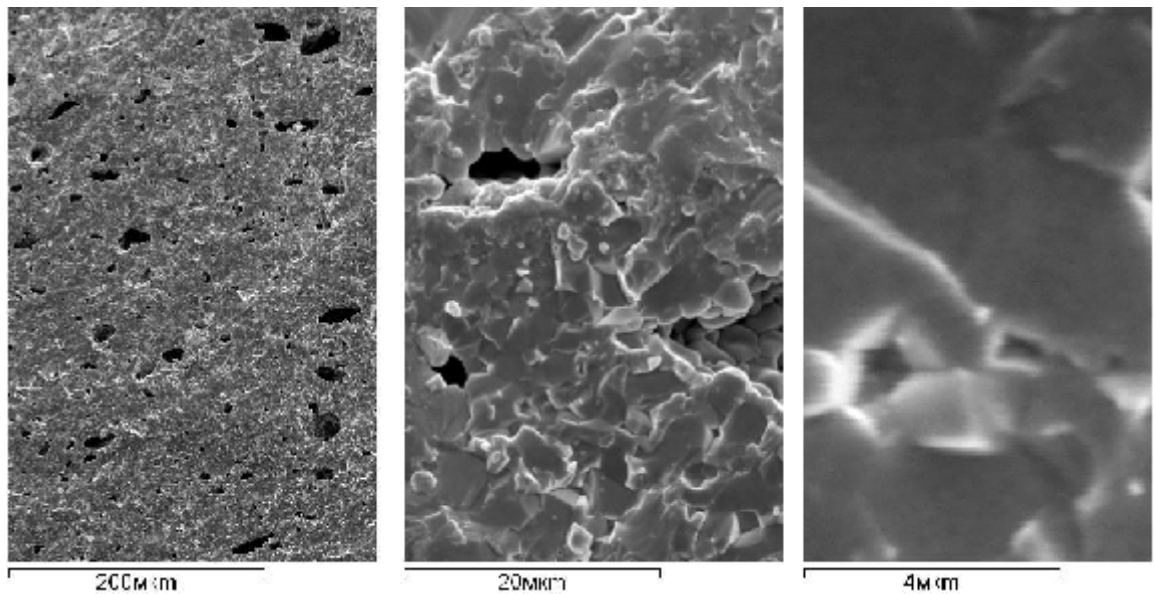


Рис. 2. Растровая электронная микросхема изображения поверхности хромсодержащего керамического образца с преимущественной фазой граната кубической модификации при различных увеличениях

Спектры люминесценции образцов керамических материалов на основе иттрий-алюминиевого граната, снятые в лабораториях ИМАФ НАНБ и НИИ ОМТ БНТУ приведены на рис. 3 и 4.

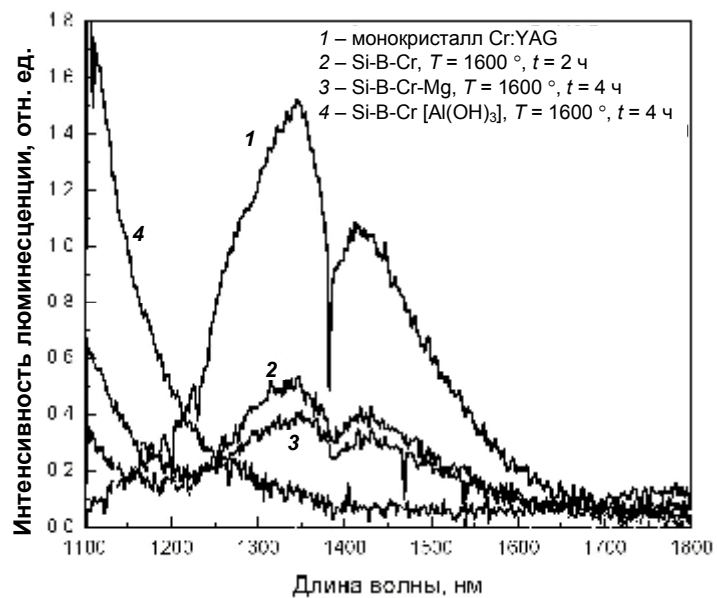


Рис. 3. Спектры люминесценции образцов YAG, легированных хромом ($\lambda_{\text{возб}} = 270 \text{ нм}$)

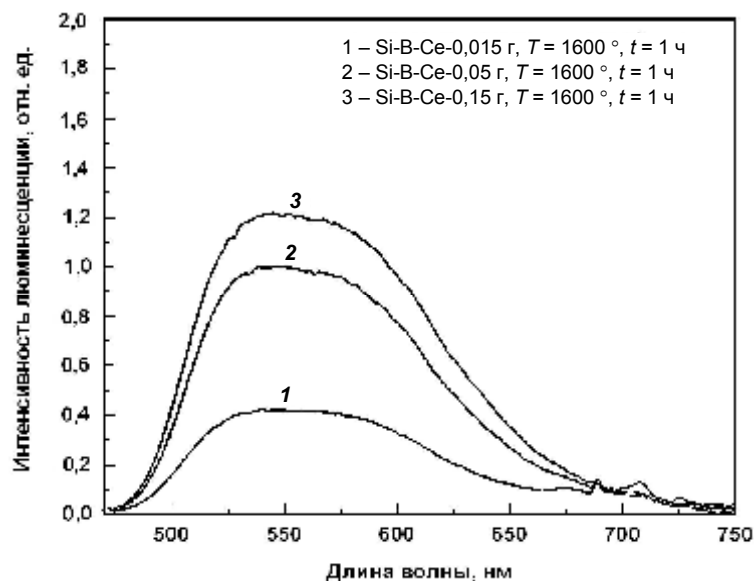


Рис. 4. Спектры люминесценции образцов YAG, легированных церием ($\lambda_{\text{возб}} = 455 \text{ нм}$)

Из рассмотрения рис. 3 можно сделать заключение, что керамика на основе Cr:YAG, синтезированная с использованием стехиометрической смеси оксидов иттрия и алюминия и спекающей добавки состава $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ люминесцирует аналогично образцу монокристаллического граната (кривые 1, 2, 3), что подтверждает гипотезу о замещении иона алюминия в структуре $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ на ион хрома (Cr^{4+}), с другой стороны, ход кривой 4 подтверждает, что с применением для синтеза смеси Y_2O_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$ преимущественным ионным состоянием люминесцирующего центра будет Cr^{3+} с максимумом интенсивности люминесценции на 1100 нм.

На рис. 4 четко видна зависимость интенсивности люминесценции от концентрации спекающей и легирующей добавки при возбуждении на длине волны излучения голубого СИД ($\lambda_{\text{возб}} = 455 \text{ нм}$), что подтверждает возможность применения синтезированного материала в качестве высокоэффективного фосфора в светотехнической осветительной аппаратуре нового типа на основе мощных полупроводниковых светоизлучающих диодов.

Заключение

Предложены и апробированы два варианта технологии синтеза и спекания керамических сред в воздушной среде с использованием в качестве исходных компонентов микропорошков оксидов иттрия и соединений алюминия и добавлением оксидных прекурсоров сложного состава, содержащих одновременно и спекающую добавку, и легирующий компонент ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-MgO-Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_3$).

С помощью рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) хромсодержащей керамики установлен фазовый и элементный состав образцов. Показано, что основной фазой керамики является иттрий-алюминиевый гранат $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, легированный ионами Cr^{4+} , содержание основной фазы составляет 98,7 %. Определяемые примеси – Cr_2O_3 тетрагональный 0,2 %, SiO_2 тетрагональный 0,2 %, Al_2O_3 гексагональный 0,7 %. Спектрально-люминесцентные исследования продемонстрировали значительную зависимость характеристик образцов от химического состава и режимов формования керамических заготовок.

Литература

1. Ikesue A. and Toshiyuki K. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state lasers // J. Ceram. Soc. – 1995. – Vol. 78, № 4. – P. 1033–1040.
2. Ikesue A. Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers // Optical Materials. – 2002. – Vol. 19. – P. 183–187.
3. Wisdom J., Digonnet M., Byer P.L. Ceramic lasers: ready for action // Photonics Spectra. – 2004, № 2. – P. 50–56.
4. Патент США № 6066861 Wavelength-converting casting composition and its use / K.Höhn, A.Debray, P.Schlotter, R.Schmidt, J.Schneider (Germany) // 23.05.2000. – 12 с.
5. Lu C.-H., Jagannathan R. Cerium-ion-doped yttrium aluminum garnet nanophosphors prepared through sol-gel pyrolysis for luminescent lighting // App.Phys.Lett. – 2002. – Vol. 80, № 19. – P. 3608–3610.
6. Kim J.K., Luo H., Schubert E.F., et al. Strongly enhanced phosphor efficiency in GaInN white light-emitting diodes using remote phosphor configuration and diffuse reflector cup // Jap.J.App.Phys. – 2005. – Vol. 44, № 21. – P. 649–651.
7. Lu J., Yagi H., Takaishi K. 110 W ceramic Nd³⁺:YAG laser // Appl.Phys. B 00. – 2004. – P. 1–4.
8. Ikesue A. and Kamada K. Microstructure and optical properties of hot isostatically pressed Nd:YAG ceramics // J. Am Ceram. Soc. – 1996. – Vol. 79, № 7. – P. 1927–1933.
9. Satapathy L.N. Effect of cobalt oxide on the densification of yttrium aluminum garnet // Mat. Lett. – 2005. – Vol. 59. – P. 387–390.
10. Jud E., Huwiler Ch., Ganckler L.J. Activated sintering of transition-metal-oxide doped ceria // Int. Conf. on the Science, Technology and Application of Sintering. Sept. 15-17. – 2003, Penn. Univ. USA. – P. 1–6.
11. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии «ДРОН». Программа X-Ray, М, МГУ, 2001.

Получено 10.10.2006 г.