

Письма в редакцию

УДК 621.762.52:544.778.4

Д. Ю. Косьянов*, П. В. Матейченко, И. О. Ворона,
Р. П. Явецкий, А. В. Толмачев (г. Харьков)

*kosjanovdenis@rambler.ru

Траектория спекания разноразмерных порошков $2,88Y_2O_3-0,12Nd_2O_3-5Al_2O_3$

Установлена зависимость между относительной плотностью и средним размером зерна керамики 4 % (ат.) $Nd^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$, полученной реакционным спеканием разноразмерных порошков $2,88Y_2O_3-0,12Nd_2O_3-5Al_2O_3$. Показано, что аномальный ход траектории спекания при $T > 1700$ °С может быть обусловлен подавлением мобильности межзеренных границ керамики. Обнаружен частичный распад фазы граната с выпадением неидентифицированной примесной фазы по границам зерен Nd:YAG при температуре спекания керамики 1800 °С.

Ключевые слова: *реакционное спекание, размер зерна, рекристаллизация, траектория спекания, оптическая керамика.*

Траектория спекания является одной из фундаментальных характеристик нанопорошков и устанавливает связь между плотностью и размером зерна керамики. Ключевой особенностью финальной стадии спекания оксидных нанопорошков является конкуренция процессов уплотнения и аномального роста зерен, что затрудняет формирование высокоплотной керамики [1]. Разработка технологий получения оптической керамики с пористостью $\leq 10^{-3}$ % (по объему) невозможна без установления корреляции между условиями спекания и ее структурно-морфологическими свойствами. В данной работе изучены процессы уплотнения алюмоиттриевого граната, легированного ионами неодима $Nd^{3+}:Y_3Al_5O_{12}$ (Nd:YAG), как наиболее распространенного материала современной квантовой электроники и лазерной инженерии.

Для консолидации использовали разноразмерные порошки $2,88Y_2O_3-0,12Nd_2O_3-5Al_2O_3$ (4 % (ат.) Nd:YAG), обеспечивающие оптимальный баланс между температурой формирования фазы граната и активностью порошков к спеканию [2]. Средний размер кристаллических частиц составлял: $d(Y_2O_3, Nd_2O_3) \approx 100$ нм, $d(Al_2O_3) \approx 250$ нм. В качестве спекающих добавок применяли тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты (чистота > 99,999 %) и диоксид циркония ZrO_2 (чистота > 99 %) в количестве 0,5 и 0,1 %

© Д. Ю. КОСЬЯНОВ, П. В. МАТЕЙЧЕНКО, И. О. ВОРОНА, Р. П. ЯВЕЦКИЙ, А. В. ТОЛМАЧЕВ, 2015

(по массе) соответственно. На промежуточном этапе спекания SiO_2 активизирует мобильность границ зерен [1], на финальном — ZrO_2 является стопором для их перемещения [3]. Реакционное вакуумное спекание порошков и характеризацию образцов керамики проводили согласно методике [2].

На рис. 1 приведена морфология образцов керамики 4 % (ат.) Nd:YAG после термического травления. Спекание при $T = 1500^\circ\text{C}$ приводит к образованию закрытой пористости, а плотность керамики превышает 99,97 %. Средний размер зерна керамики составляет ~ 4 мкм (см. рис. 1, а). В образце фиксируются единичные поры, которые располагаются преимущественно по границам зерен. При увеличении температуры спекания до 1700°C распределение зерен по размерам становится шире, а средний размер зерна достигает 12 мкм (см. рис. 1, б). При данных температурах наряду с удалением пор эффективно проходят процессы рекристаллизации. Дальнейшее повышение температуры спекания до 1800°C вызывает выпадение примесной фазы (фаз) по границам зерен, природа которой требует дальнейшего уточнения. Средний размер зерна примесной фазы составляет ~ 1 мкм при размере матричной фазы ~ 5 мкм (см. рис. 1, з). Формирование новых фаз в системе может быть связано с распадом твердого раствора замещения Zr,Nd:YAG при высоких температурах (по аналогии с [4]).

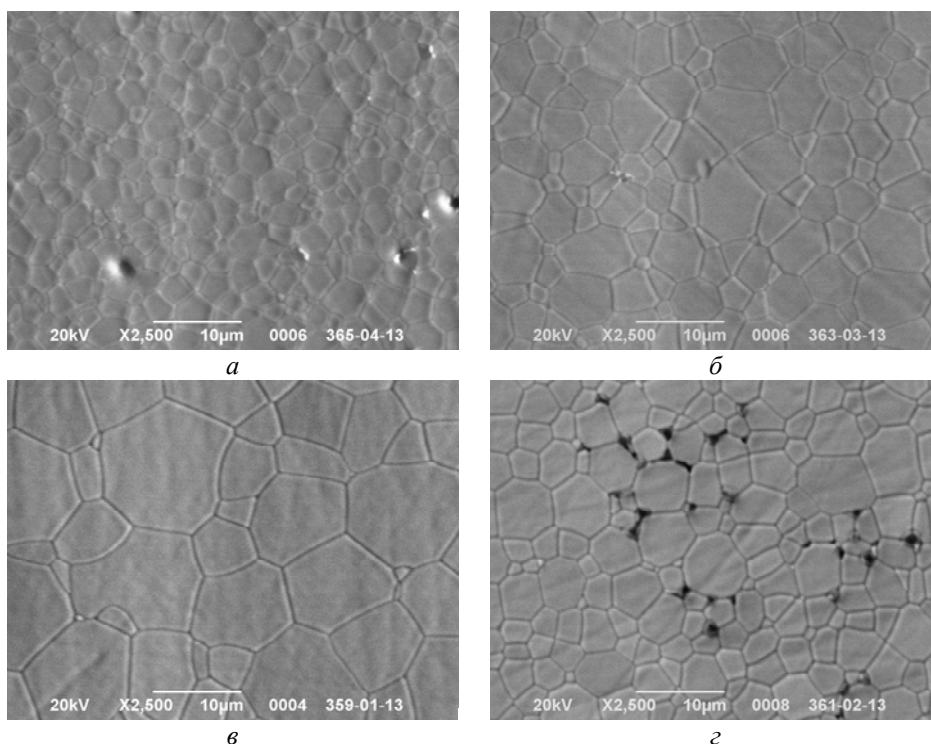


Рис. 1. Морфология образцов керамики 4 % (ат.) Nd:YAG, полученных методом твердофазного реакционного спекания при $T = 1500$ (а), 1600 (б), 1700 (в), 1800 (г) $^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

Рис. 2 иллюстрирует траекторию спекания разноразмерных порошков $2,88\text{Y}_2\text{O}_3-0,12\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$. Известно, что при увеличении температуры спекания средний размер зерна керамики Nd:YAG значительно возрастает, а выше критической ($\sim 1800^\circ\text{C}$) температуры фиксируется аномальный рост зерен [1]. Действительно, в интервале температур спекания $1500-1700^\circ\text{C}$

средний размер зерна керамики, как и ее плотность, увеличиваются (см. рис. 2). Однако дальнейшее повышение температуры спекания от 1700 до 1750 °С приводит к снижению размера зерна с 12 до 8 мкм (см. рис. 2). Вероятно, это обусловлено концентрированием катионов Zr^{4+} у границ зерен Nd:YAG, что уменьшает их поверхностную энергию и подвижность (за счет более высокого предела растворимости примеси на границах кристаллитов по сравнению с объемом зерен) [5]. Ингибирующее действие ионов Zr^{4+} обусловлено замедлением процесса диффузии атомов Y^{3+} (Nd^{3+}), контролирующей подвижность межзеренных границ Nd:YAG, за счет формирования дополнительных междоузельных атомов кислорода (O_i'') [4, 6]. Сокращение пути миграции вакансий от пор к стокам (границам зерен) вследствие замедления движения границы растущего зерна приводит к более полному удалению пор через пересекающие их границы зерен, уменьшает вероятность захвата пор внутрь растущего кристаллита (“захлопывание”) и обеспечивает получение более равномерной структуры с плотностью 99,993 % [5]. Формирование примесных фаз при температуре спекания 1800 °С, являющихся естественными стопорами процессов массопереноса, влияет не только на процессы рекристаллизации (снижает размер зерна до 5 мкм), но и приводит к значительному снижению интегральной плотности керамики до значения 99,973 %.

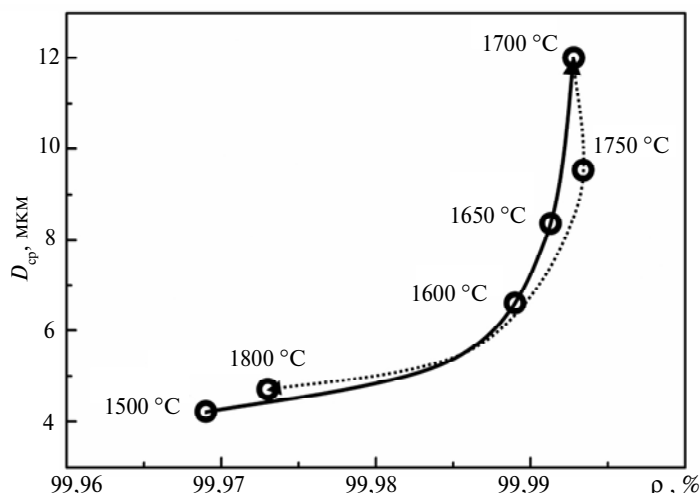


Рис. 2. Траектория спекания порошков $2,88Y_2O_3-0,12Nd_2O_3-5Al_2O_3$.

В результате изучения траектории спекания разноразмерных порошков $2,88Y_2O_3-0,12Nd_2O_3-5Al_2O_3$ было предположено, что аномальный ход траектории при температурах выше 1700 °С обусловлен ингибирующим действием катионов Zr^{4+} на мобильность межзеренных границ Nd:YAG за счет формирования дополнительных междоузельных атомов кислорода (O_i''), замедляющих диффузию структурообразующих катионов Y^{3+} (Nd^{3+}). Повышение температуры спекания до $T = 1800$ °С приводит к частичному распаду фазы граната и стабилизации по границам зерен неидентифицированной примесной фазы. Определен температурный диапазон получения монофазной оптической керамики 4 % (ат.) Nd:YAG с относительной плотностью $> 99,993$ %, который составляет 1750 ± 20 °С. Полученные результаты могут быть исполь-

зовані для оптимізації технології створення активних елементів твердотельних лазерів.

Встановлено зв'язок відносної щільності та середнього розміру зерна кераміки 4 % (ат.) $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, отриманої реакційним спіканням різнорозмірних порошків $2,88\text{Y}_2\text{O}_3-0,12\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$. Показано, що аномальний хід траєкторії спікання при $T > 1700^\circ\text{C}$ може бути обумовлений пригніченням мобільності міжзеренних границь кераміки. Виявлено частковий розпад фази гранату з формуванням неідентифікованої домішкової фази по границях зерен Nd:YAG при температурі спікання кераміки 1800°C .

Ключові слова: дифузія, розмір зерна, рекристалізація, траєкторія спікання, оптична кераміка.

A relationship between relative density and average grain size of 4 at.% $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics obtained by reaction sintering of $2,88\text{Y}_2\text{O}_3-0,12\text{Nd}_2\text{O}_3-5\text{Al}_2\text{O}_3$ powders of different size has been established. It has been shown that the anomalous behavior of sintering trajectory at $T > 1700^\circ\text{C}$ may be due to inhibition of grain boundaries mobility. Partial decomposition of garnet phase with precipitation of unidentified impurity phase by grain boundaries Nd:YAG ceramics at the sintering temperature of 1800°C has been found.

Keywords: reaction sintering, grain size, recrystallization, sintering trajectory, optical ceramics.

1. Boulesteix R., Maître A., Chrétien L. et al. Microstructural evolution during vacuum sintering of yttrium aluminum garnet transparent ceramics: toward the origin of residual porosity affecting the transparency // J. Am. Ceram. Soc. – 2013. – **96**, N 6. – P. 1724–1731.
2. Yavetskiy R. P., Baumer V. N., Doroshenko A. G. et al. Phase formation and densification peculiarities of $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ during reactive sintering // J. Cryst. Growth. – 2014. – **401**. – P. 839–843.
3. Jin L., Zhang J., Wang S. ZrO_2 -doped Y_2O_3 transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering // J. Eur. Ceram. Soc. – 2010. – **30**. – P. 2139–2143.
4. Maître A., Salle C., Boulesteix R. et al. Effect of silica on the reactive sintering of polycrystalline Nd:YAG ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – **91**, N 2. – P. 406–413.
5. Гегузин Я. Е. Очерки о диффузии в кристаллах. – М.: Наука, 1974. – 253 с.
6. Lange F. F., Hirlinger M. M. Hindrance of grain growth in Al_2O_3 by ZrO_2 inclusions // J. Am. Ceram. Soc. – 1984. – **67**, N 3. – P. 164–168.

Ин-т монокристаллов НАН Украины

Поступило 01.10.14