

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Одно из направлений нанотехнологий – создание нанокерамики, в которой благодаря использованию специальных приемов и наноразмерных компонентов удается сохранить очень малые размеры зерна.

В результате, наряду с повышением прочности, становится возможным создание пластичной керамики [1]. В нанокерамике могут также проявляться новые оптические свойства. Вместе с тем в нанопорошках, используемых для получения керамики, существуют устойчивые трудноразабиваемые агломераты наночастиц [2–4], что требует применения нестандартных методов компактирования.

Цель настоящей работы – получение керамики из наноразмерных порошков и исследование ее оптических свойств, в частности, люминесценции.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных использовались порошки со средними размерами зерен 4 мкм, 200 нм и менее 100 нм и химической чистотой 99–99,9%, в том числе синтезированные испарением материалов на ускорителе электронов с последующей конденсацией нанодисперсных частиц [5–7].

Порошки оксида алюминия перерабатывались как в чистом виде, так и в составе композиций. Заготовки подвергались сухому прессованию в стальной пресс-форме по нескольким циклам нагрузка-разгрузка (максимальное давление 40 МПа, в некоторых опытах 100 МПа) с последующим спеканием при одной и той же последовательности температурных режимов, однако T_{\max} изменялась от 1200°C до 1620°C.

В качестве основы использовались порошки: АКР-50 (средний размер первичных частиц $d \sim 200$ нм) и АМ-21 ($d \sim 4$ мкм) (Sumitomo Chemicals, Япония); Aluminum Oxide С ($d \sim 13$ нм, [8], Degussa, Германия); плазмохимический А ($d \sim 300$ нм, Сибирский химический комбинат) и Б, полученный как в [6] ($d \sim 33$ нм). В качестве модификаторов использовались порошки оксида магния SG ($d \sim 73$ нм, Sukkyoung Co, Южная Корея); диоксида кремния фирмы Degussa А-380 ($d \sim 7$ нм) и Sipernat ($d \sim 3$ мкм);

диоксида кремния таркосила Т-20 (как в [6], $d \sim 25$ нм); оксида ванадия V_2O_5 ($d \sim 80$ нм) и сравнительно крупноразмерный порошок оксида неодима NdO ($d \sim 100$ мкм).

Свойства порошков и керамики изучались с помощью сканирующей (JSM-6460 LV (Jeol), Япония) и просвечивающей (JEM-100СХ, Япония) электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа (дифрактометр HZG-4, монохроматическое Со-излучение). Микротвердость керамики после полировки поверхности образца измерялась на приборе ПМТ-3.

Для возбуждения люминесценции использовались: импульсный эксимерный KrF лазер с длиной волны 248 нм, энергией в импульсе 10 мДж, плотностью энергии в пучке 10 мДж/см², длительность импульса излучения – 5 нс; импульсный азотный лазер с длиной волны 337 нм, энергией в импульсе 50 мДж, плотностью энергии в пучке 0,2 мДж/см², длительность импульса 5 нс. Для регистрации люминесценции применялся спектрограф с голографической дифракционной решеткой (дисперсия 16 нм/мм), в качестве приемника излучения – ПЗС камера с усилителем яркости. Ширина входной щели спектрографа – $\sim 0,25$ мм, что обеспечивало

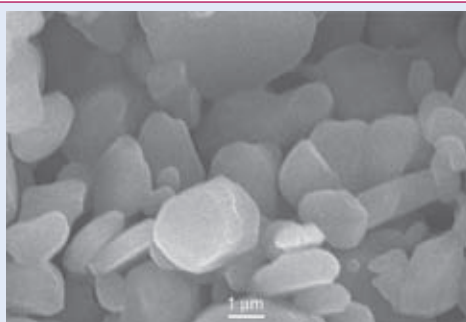


Рис. 1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) образца керамики из чистого порошка оксида алюминия АМ-21 (средний размер частиц 4000 нм)

разрешающую способность порядка 5 нм. На входе спектрографа устанавливался фильтр, не пропускающий рассеянное лазерное излучение, а на выходе – электронно-оптический преобразователь (ЭОП) с областью спектральной чувствительности 220–900 нм, коэффициентом усиления 10^4 на длине волны 555 нм и временем послесвечения ~1 мс. Изображение с люминофора ЭОП регистрировалось ПЗС камерой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Прессование чистых порошков показало, что прочность прессовок увеличивается в следующем порядке: А (300 нм), Aluminum Oxide С (13 нм), AM-21 (4 мкм), Б (33 нм), АКР-50 (200 нм). По-видимому, эта прочность определяется не размером первичных частиц, а структурой агломератов, в свою очередь зависящей от способа получения порошков. В порошке А оксид алюминия присутствует примерно в равных количествах в виде фаз δ - и θ -; Aluminum Oxide С и порошок Б состоят целиком из фазы γ -, а AM-21 и АКР-50 почти полностью из фазы α -. Можно предположить, что структура и форма агломератов и фазовый состав порошков влияют на степень сцепления частиц при нагружении, что и определяет прочность прессовок.

В соответствии с вышеприведенной последовательностью изменялась и прочность спеченных образцов. Несколько неожиданным фактом представляется (наряду с результатами прессования) высокая прочность образца из порошка Б по сравнению с образцом из Aluminum Oxide С. По данным рентгенофазового анализа, изначально он почти полностью состоял из γ - Al_2O_3 бемитного ряда и имел довольно узкое распределение первичных частиц по размерам (частицы размером от 30 до 40 нм составляли 32%). Нельзя исключить также, что порошок Б имел примесный состав, который сыграл при спекании положительную роль.

На рис.1–2 показаны наиболее прочные керамические образцы. При одном и том же режиме спекания крупные частицы порошка AM-21 оплавившись, но не образовали сплошного массива зерен (рис.1). Напротив, спрессованный из относительно малых частиц порошка АКР-50 и спеченный образец представляет собой сплошной массив (рис.2). Это подтверждает и измерение плотности образцов: $2,53 \text{ г/см}^3$ для AM-21 и $3,9 \text{ г/см}^3$ для АКР-50 (усадка по диаметру 4% и 19%, соответственно). Можно предположить, что либо порошок АКР обладает большей реакционной способностью, либо при том же режиме прессования микронный порошок AM не удается довести до состояния, при котором реализовалось бы достаточно быстрое спекание с образованием сплошного массива. Размер зерен в образце из АКР можно оценить величиной 3–5 мкм. Оценка размера зерен в образце AM дает примерно такую же величину.

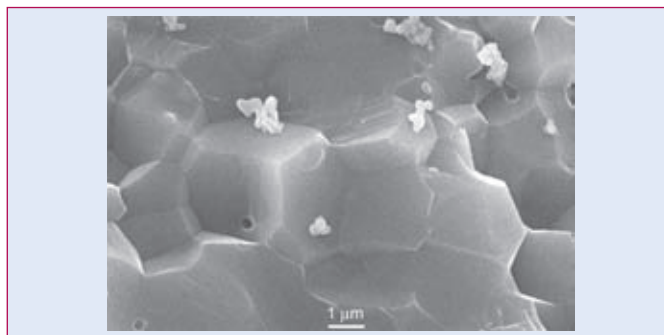


Рис.2 СЭМ образца керамики из чистого порошка оксида алюминия АКР-50 (средний размер частиц 200 нм)

Для создания композиционной керамики использовались различные составы порошков. Наибольшую плотность, прочность и микротвердость (до 16–18 ГПа) имели образцы композиции 1: Al_2O_3 (200 нм) – 95%, MgO (73 нм) – 2%, Al_2O_3 (13 нм) – 3%. Усадка образца после спекания составляла 21–22%. Примерно такие же состав и микротвердость имеет промышленная керамика ВК-95, приготавливаемая из порошков на два порядка большего размера.

Керамика из композиции 1 содержала две фазы: основная – α - Al_2O_3 (номер карточки из базы дифракционных данных 46-1212), а в виде примеси (не более 1%) присутствует кубическая фаза MgAl_2O_4 (10-62), шпинель, с параметром ячейки $a=8,077 \text{ \AA}$. СЭМ такого образца приведена на рис.3. Она действительно плотная, размер зерна, как и в образце из чистого АКР, – 3–5 мкм.

Фазовый состав образцов, полученных из композиции 2: Al_2O_3 (200 нм) – 95%, MgO (73 нм) – 2%, SiO_2 (100 нм) – 3%, и композиции 3: Al_2O_3 (200 нм) – 95%, MgO (73 нм) – 2%, SiO_2 (7 нм) – 3%, был аналогичным: основная фаза – α - Al_2O_3 (46-1212), примесь – шпинель MgAl_2O_4 (10-62), но содержание шпинели в последнем образце было больше, чем в предыдущем. СЭМ образца композиции 3 приведена на рис.4.

Этот образец более пористый (менее плотный и прочный), чем образец из композиции 1 (рис.3). Керамика, для изготовления которой использовался порошок со средним размером частиц около 4 мкм (AM-21), имела худшие характеристики. Важно, что в композиции АКР-50 – SG – Aluminum Oxide С – А-380 (0,05%) проявилась аморфная фаза, присутствие

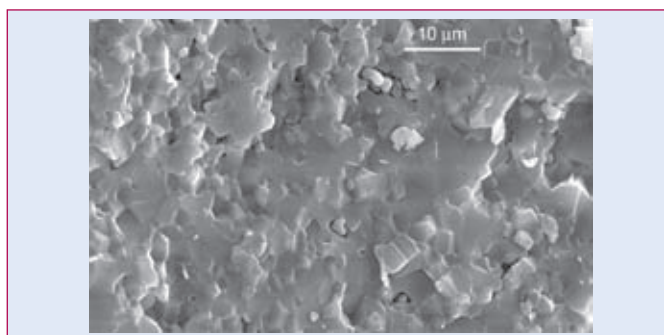


Рис.3 СЭМ образца керамики из композиции 1

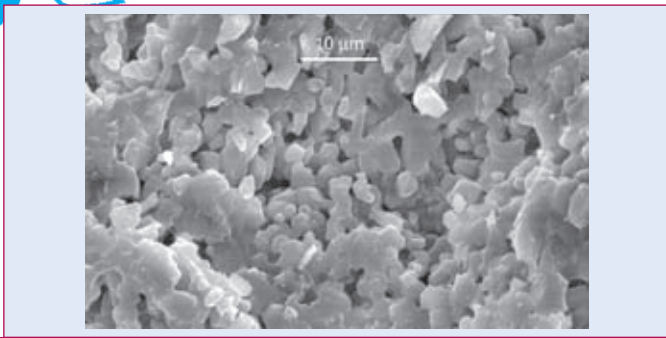


Рис.4 СЭМ образца керамики из композиции 3

которой может быть полезно, например, при металлизации электротехнической керамики. Аналогичный эффект имел место при замене А-380 на Т-20. При этом образцы по прочности, плотности и микротвердости были близки к образцам без SiO₂.

Исследование флуоресценции порошков оксида алюминия и чистой керамики из них показало следующее. У порошка АМ-21 и керамики зависимости интенсивности возбуждаемой флуоресценции от длины волны полностью совпадали (только один пик в районе 430 нм). Для АКР-50 в спектре флуоресценции порошка наблюдались два пика (при 330 и 430 нм) – первый намного интенсивнее, и перегиб при 380–390 нм. Спектр керамики из АКР-50 с одним пиком при 430 нм и небольшим перегибом при 360–380 нм был близок к спектру керамики из АМ-21.

Результаты исследований флуоресценции спеченной керамики приведены на рис.5–7.

На рис.5 показаны спектры флуоресценции для керамики из порошка АКР-50 (сплошная кривая) и керамики из порошка АМ-21 (пунктир). На рис.6,а приведен спектр флуоресценции для керамики из нанопорошка MgO (73 нм). На рис.6,б приведены аналогичные спектры для керамики из способствующей образованию шпинели MgAl₂O₄ композиции из 72% АКР-50 и 28% MgO (73 нм) (сплошная кривая) и подобной "шпинельной" композиции из 72% АМ-21 и 28% MgO (73 нм)

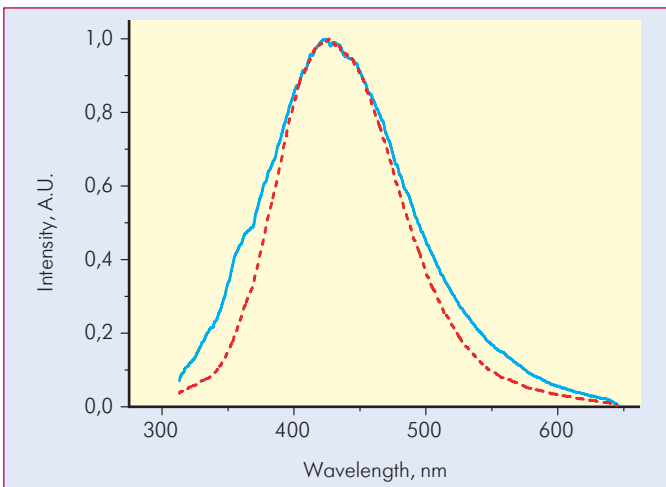


Рис.5 Спектры флуоресценции для керамики из порошка АКР-50 (сплошная кривая) и керамики из порошка АМ-21 (пунктир)

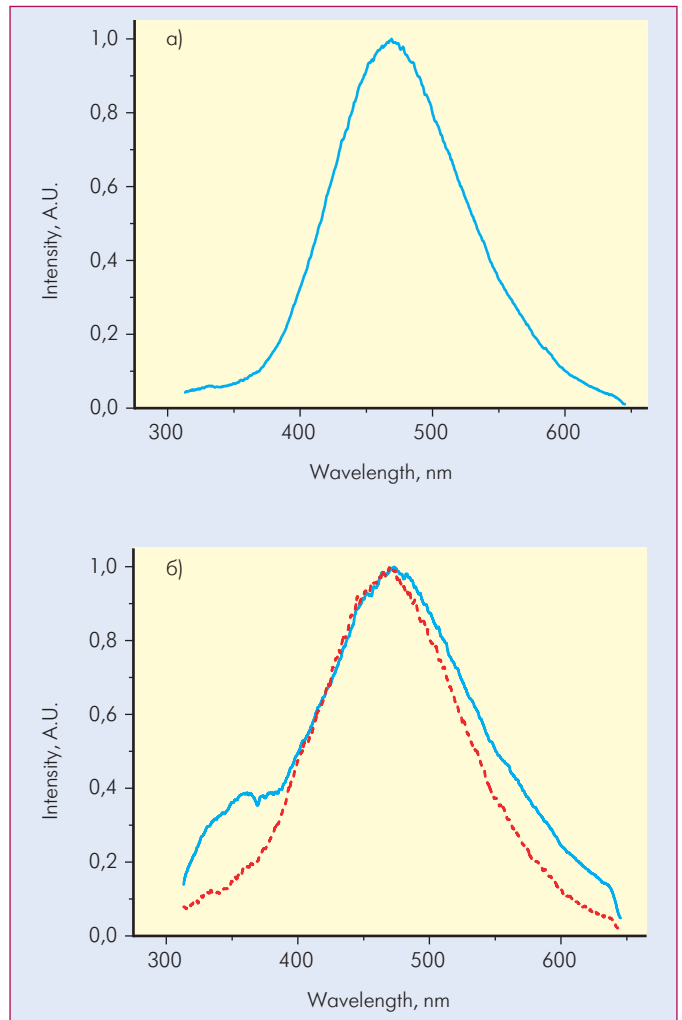


Рис.6 Спектры флуоресценции: (а) для керамики из нанопорошка MgO, (б) для керамики (состоящей в основном из шпинели MgAl₂O₄), полученной из композиций: Al₂O₃ (200 нм, АКР-50) – 72%, MgO (73 нм) – 28% (сплошная кривая) и Al₂O₃ (4000 нм, АМ-21) – 72%, MgO (73 нм) – 28% (пунктир)

(пунктир). Рентгенографическое исследование керамики этих композиций показало, что основными фазами в ней являются стехиометрическая шпинель и корунд α-Al₂O₃, причем в керамике на основе АКР-50 шпинели было в два раза больше, чем в керамике на основе АМ-21. На рис.5–6 видно, что для чистой керамики из Al₂O₃ (как из порошка АКР-50, так и из АМ-21) излучение возбуждает флуорофор с максимумом флуоресценции в районе 430 нм, а для керамики из MgO – с максимумом флуоресценции в районе 470 нм. Для керамики из "шпинельной" композиции (как на основе АКР-50, так и АМ-21) в спектре флуоресценции наблюдался максимум в районе 470 нм (там же, где располагался максимум флуоресценции для MgO). Обнаружен также перегиб при 430–450 нм (соответствует максимуму флуоресценции для Al₂O₃), а для "шпинельной" композиции на основе АКР-50 наблюдался еще максимум интенсивности в районе 350–380 нм.

Спектры флуоресценции образцов керамики, полученных из композиций порошков из нескольких компонентов, приведены на рис.7 (кривые для эксимерного лазера – сплошные,

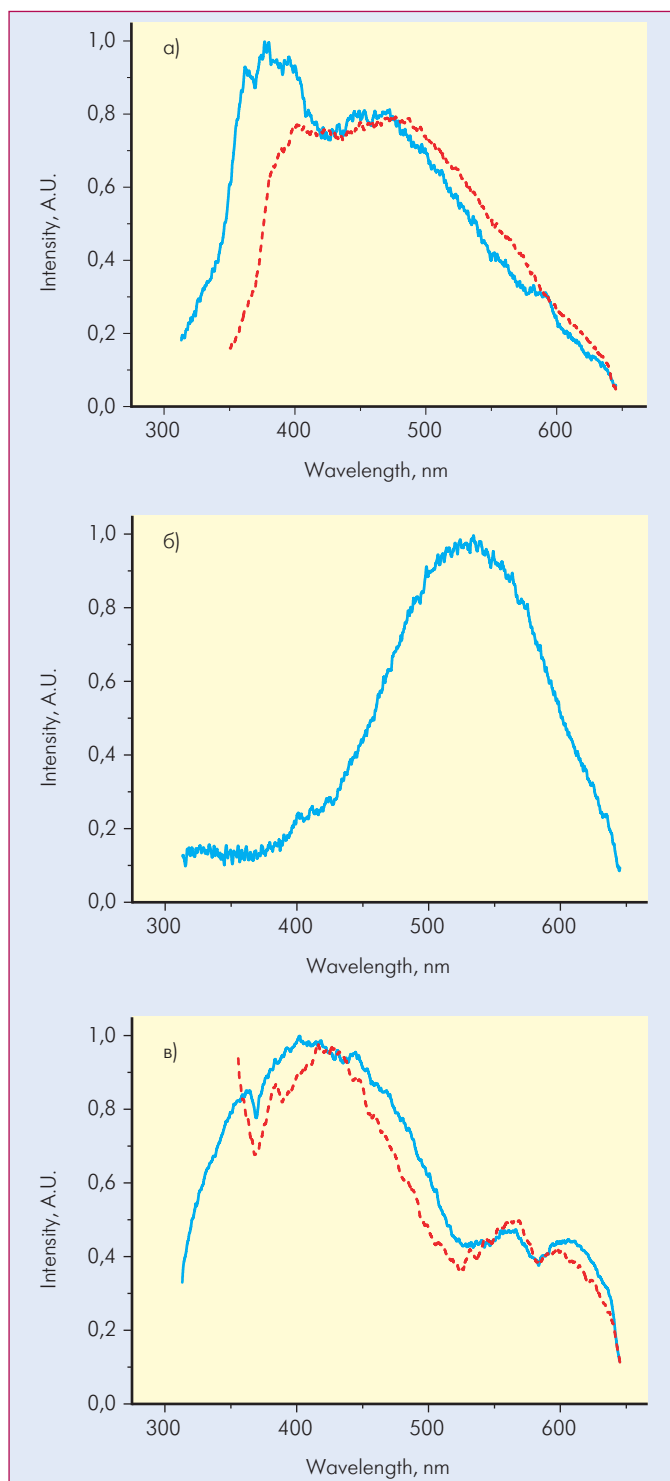


Рис.7 Спектры флуоресценции (кривые для эксимерного KrF лазера – сплошные, для азотного – пунктирные) для образцов керамики из композиций следующих порошков: (а) Al_2O_3 (200 нм) – 95%, MgO (73 нм) – 2%, Al_2O_3 (13 нм) – 3%; (б) Al_2O_3 (4000 нм) – 95%, V_2O_5 (80 нм) – 5%, (с) Al_2O_3 (200 нм) – 95%, MgO (73 нм) – 2%, Al_2O_3 (13 нм) – 2,6%, NdO (~100 мкм) – 0,4%

для азотного лазера (длина волны 337 нм) – пунктирные).

Для керамики "а" (рис.7,а) излучения 248 нм и 337 нм возбуждают флуоресценцию с максимумами интенсивности при 430–470 нм (максимумы флуоресценции для Al_2O_3 и MgO). Дополнительно возбуждается флуоресценция в диапазоне 300–400 нм с максимумом интенсивности при 380–400 нм

(соответствует второму (меньшему) максимуму флуоресценции для керамики на основе АКР-50 (рис.6,б).

В спектре флуоресценции керамики "б" (рис.7,б) при излучении 248 нм присутствует максимум при 540 нм. Судя по характеру спектра при области 420–430 нм, возможно, происходит свечение еще одного флуорофора (соответствует флуорофору чистого Al_2O_3), но относительно слабое по сравнению со свечением в районе 540 нм.

Для керамики "с" (отличается от керамики "а" лишь небольшой добавкой в исходную композицию оксида неодима, и, как показало рентгенографическое исследование, в ней дополнительно присутствуют следы (<3%) фазы гексаалюмината $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (44-1)) добавка NdO приводит к возникновению двух дополнительных флуорофоров с максимумами при 600–610 нм и 570 нм (рис.7,с).

Из полученных результатов следует, что для разной керамики, синтезированной из различных компонентов, излучение лазера возбуждает различные флуорофоры, в том числе в видимой части спектра.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки и науки РФ (проект № РНП.2.1.2.541).

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou Xinzhang, Hulbert D.M., Kuntz J.D., Sadangi R.K., Shukla V., Kear V.H., Mukherjee A.K. – Mater. Sci. Eng. A, 2005, v. 39, p. 353–359.
2. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов. – М., 2001, с. 175–202.
3. Bae C.H., Bardakhanov S.P., Chong J.W., Kim A.V., Lee D.J., Lienko V.A., Rustamov Sh.L., Sah J.Y. Ceramic Preparation of Nano- and Micropowder. – Abs. 9th Intern. Symp. Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Seoul, 2002.
4. Бардаханов С.П., Ким А.В., Лиенко В.А., Рустамов Ш.Л., Танашев Ю.Ю., Шмаков А.Н. – Конструкц. композиц. матер., 2005, № 4, с. 71–79.
5. Пат. 2067077 (РФ). Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния / Лукашов В.П., Бардаханов С.П., Салимов Р.А., Корчагин А.И., Фадеев С.Н., Лаврухин А.В. 1996.
6. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куksанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н., Черепков В.В. – ДАН, 2006, т. 409, № 3, с. 320–323.
7. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K., Lavrukhin A.V., Salimov R.A., Fadeev S.N., Cherepkov V.V. – Elsevier, Mater. Sci. Eng. B, 2006, v. 132, p. 204–208.
8. Bode R., Ferch H., Fratzscher H. Basic characteristics of Aerosil. – Degussa Tech. Bull., 2006, №11.