

СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ ИЗ Lu_2O_3 ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

**В. С. Урбанович¹, Т. Д. Маликина¹, В. Е. Ковалев²,
В. С. Нисс³, С. В. Григорьев³**

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск

²Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск

³Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»,
г. Минск, Беларусь

В последние годы растет интерес к керамике на основе оксида лютеция, которая обладает хорошими физико-химическими свойствами, такими как высокая температура плавления, высокая плотность и эффективность преобразования рентгеновского излучения в видимый свет [1], высокая химическая стабильность. Поликристаллическая керамика обладает рядом преимуществ перед монокристаллами. Эти преимущества включают улучшенную технологичность, более низкую стоимость изготовления, более широкий диапазон составов. Получение такой керамики возможно несколькими методами. В работе [1] керамика $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (5 ат.%) получена вакуумным спеканием при $T = 1850$ °С. Исходный нанопорошок был получен методом совместного осаждения из водного раствора. Керамика Lu_2O_3 , легированная европием, была спечена до относительной плотности $98 \pm 2\%$ и имела линейное пропускание 41% в диапазоне длин волн 500–1100 нм. В статье [2] изучено получение прозрачной керамики из нанопорошка Lu_2O_3 методом искрового плазменного спекания и показано преимущество керамики по сравнению с монокристаллами. Спекание проводили при

одноосном давлении 20–100 МПа в вакууме с подачей импульсного постоянного тока (с частотой включения 60 мс/выключения 10 мс). Температуры спекания варьировались от 1000 °С до 1550 °С и выдерживались от 300 с до 36 кс. Получена высокоплотная керамика с мелкими зернами при относительно низкой температуре в течение короткого времени спекания. В работе [3] сообщается о производстве прозрачной керамики из 3,3 ат.% Yb:Lu₂O₃ (нанопорошок получен методом соосаждения) вакуумным спеканием при 1500 °С/10 ч с последующим использованием метода горячего прессования при 1480 °С при давлении 196 МПа в атмосфере аргона. Полученная таким образом керамика Yb:Lu₂O₃ имела не только плотную микроструктуру и субмикронный размер зерна около 0,6 мкм, но и линейное пропускание 80,0% на длине волны 600 нм.

Спекание керамики при высоких давлениях (НРНТ) имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным спеканием без давления (высокая степень уплотнения материала, меньшее время спекания, малый размер зерна) [4].

Целью данной работы было исследование возможности получения плотных керамических образцов из порошка Lu₂O₃:Eu³⁺ (1 ат.%) НРНТ спеканием и влияния мощности тока нагрева (W) на плотность, микроструктуру и фазовый состав спеченных образцов.

В качестве исходных использовали порошки оксида лютеция и оксида европия, смешанные в необходимой пропорции перетиранием в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в течение 1 ч с последующей сушкой в сушильном шкафу при температуре 120 °С. Далее осуществлялось прессование заготовки при давлении 300 МПа в стальной прессформе и сборка реакционной ячейки.

Спекание образцов осуществляли при давлениях $P = 5,5\text{--}6,5$ ГПа и мощности тока нагрева 1,0–1,4 кВт на

прессовой установке ДО137А усилием 5 МН, оснащенной автоматизированной системой контроля режимов спекания КС-5 [5] в аппарате высокого давления «елочка» в течение 30 с [6]. Отжиг полученных образцов проводили в муфельной печи SNOL 6.7/1300 при температурах $T_{отж.}$ 200 и 500 °С в течение 4 ч.

Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в CCl_4 . Для исследования фазового состава композитов использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с $CuK\alpha$ излучением. Электронно-микроскопические исследования микроструктуры проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega II LMU. Результаты исследований представлены на рис. 1, 2 и в таблице.

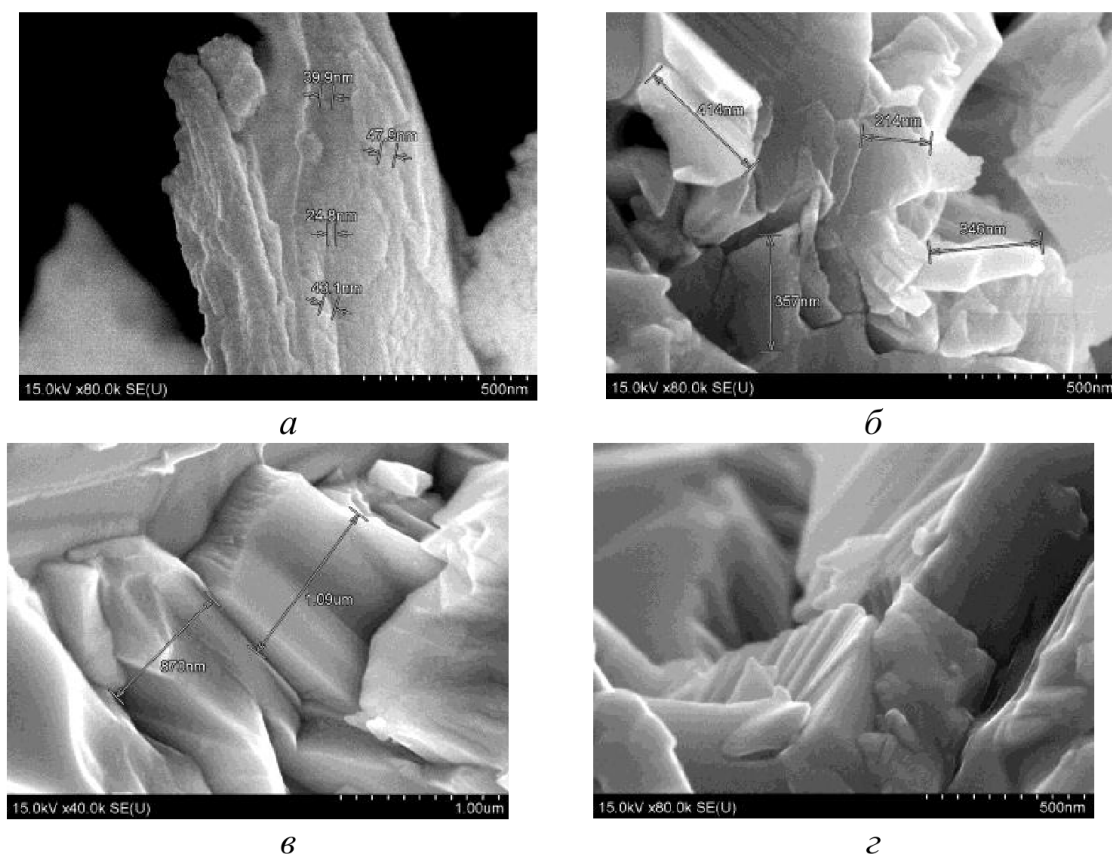


Рис. 1. Микрофотография исходной порошковой смеси (а) и фрактogramмы сколов образцов, спеченных при различной мощности W : б – 1,0 кВт; в – 1,2; г – 1,4

На рис. 1 показана морфология частиц исходного порошка и фрактограммы сколов спеченных образцов.

Исходный порошок Lu_2O_3 имел оскольчатую форму наноструктурированных частиц (24,8–47,9 нм) размером от 0,3 до 8,6 мкм (рис. 1, *а*). Спеченные образцы имеют субмикронный размер зерна от 200 нм до 1000 нм (рис. 1, *б-г*). Образцы, спеченные при мощности W 1,0 и 1,4 кВт (рис. 1, *б, г*), характеризуются хаотичным расположением зерен и имеют низкую плотность, в отличие от образцов, полученных при мощности $W = 1,2$ кВт, которые имеют упорядоченную зеренную структуру и отсутствие пор (рис. 1, *в*).

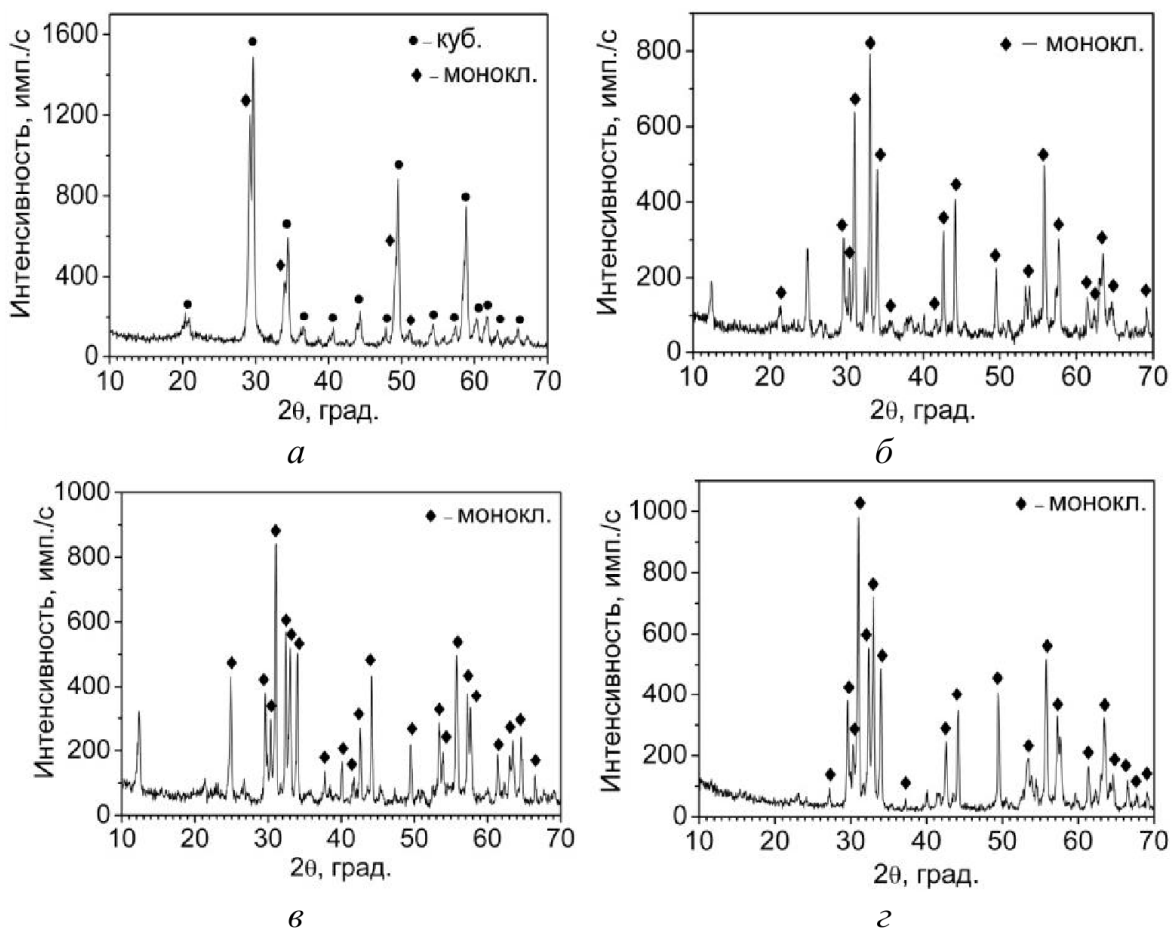


Рис. 2. Дифрактограммы исходной порошковой смеси (*а*) и образцов, спеченных при различной мощности W , кВт: *б* – 1,0; *в* – 1,2; *г* – 1,4

На рис. 2 представлены дифрактограммы исходного порошка и образцов, спечённых при различной мощности W . Из них следует, что исходный порошок состоит из двух модификаций оксида лутеция – кубической и моноклинной (рис. 2, *a*) с преобладанием кубической фазы (до 55%). Все спеченные образцы содержат только моноклинную модификацию Lu_2O_3 (рис. 2, *б-г*), что свидетельствует о полиморфном превращении в оксиде лутеция при спекании в указанных режимах.

После отжига спеченных образцов при 200 °С наблюдается частичное обратное превращение моноклинной фазы в кубическую, при сохранении их целостности. При этом для более плотных образцов содержание кубической фазы ниже. Отжиг при 500 °С приводит к увеличению содержания кубической фазы до 70% (табл.), но образец рассыпается в порошок.

Значения плотности спеченных образцов до и после отжига представлены в таблице. Максимальное значение плотности 9,74 г/см³ (95,0%) достигается при мощности тока нагрева 1,2 кВт.

Таблица

Плотность и фазовый состав образцов до и после отжига

Давление, ГПа	Мощность, кВт	Плотность, г/см ³	Содержание кубической фазы, %		Вид образца, $T_{\text{отж.}}$, °С
			После спекания	После отжига	
5,5	1,0	9,54	0	19,4	Целый, 200
6,5	1,2	9,74	0	13,0	Целый, 200
6,5	1,4	9,52	0	70,3	Порошок, 500

Показана возможность получения плотных керамических образцов из порошка $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (1 ат.%) с нанокристаллической зеренной структурой спеканием под высоким давлением 5,5–6,5 ГПа. Изучено влияние мощности тока нагрева и последующего отжига полученных образцов на их плотность, микроструктуру и фазовый состав. Зависимость плотности спеченных образцов от мощности тока нагрева немонотонная с максимальным значением $9,74 \text{ г/см}^3$ при $W = 1,2 \text{ кВт}$.

Установлено, что в указанных режимах спекания независимо от мощности тока нагрева (1,0–1,4 кВт) в образцах наблюдается полное фазовое превращение кубической фазы Lu_2O_3 в моноклинную. Установлено, что при отжиге $T_{\text{отж.}} = 200\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит неполное обратное превращение Lu_2O_3 из моноклинной фазы в кубическую. Спеченные образцы сохраняют целостность после отжига при $T_{\text{отж.}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Исследования проведены в рамках выполнения задания 2.8.1 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» на 2021–2025 гг.

Литература

1. Kopylov Y. L. Fabrication and characterization of Eu^{3+} -doped Lu_2O_3 scintillation ceramics / Y. L. Kopylov, V. B. Kravchenko, N. A. Dulina, A. V. Lopin, S. V. Parkhomenko, A. V. Tolmachev, R. P. Yavetskiy, O. V. Zelenskaya // *Optical Materials*. – 2013. – 35(4). – P. 812–816.
2. Guzik M. Structural Investigations of Lu_2O_3 as Single Crystal and Polycrystalline Transparent Ceramic / M. Guzik, J. Pejchal, A. Yoshikawa, A. Ito, T. Goto, M. Siczek, T. Lis, G. Boulon // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – 14(7). – P. 3327–3334.

3. Yin D. Submicron-grained Yb:Lu₂O₃ transparent ceramics with lasing quality / D. Yin, J. Ma, P. Liu, B. Yao, J. Wang, Z. Dong, L. B. Kong, D. Tang // Journal of the American Ceramic Society. – 2019. – 102(5). – P. 2587–2592.

4. Urbanovich V. S. Consolidation of nanocrystalline materials at high pressures / V. S. Urbanovich // Nanostructured materials. Science and Technology. Eds. G.-M Crow, N.I. Noskova. Dordrecht. Kluwer Academic Publishers, 1998. – P. 405–424.

5. Urbanovich V. S. Computerized System for the Sintering of Nanoceramics at High Pressures / V. S. Urbanovich, G. G. Shkatulo // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2003. – Vol. 42, № 1/2. – P. 19–23.

6. Мазуренко А. М. Устройство для физико-химических исследований при высоких давлениях и температурах / А. М. Мазуренко // Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. Сборник статей. – Москва: Наука, 1978. – С. 144–147.