

# Spiekanie proszków nanokrystalicznych bez rozrostu ziarna na przykładzie azotku galu

STANISŁAW GIERLOTKA<sup>1</sup>, BOGDAN PAŁOSZ<sup>1</sup>, JERZY F. JANIK<sup>2</sup>, MARIUSZ DRYGAŚ<sup>2</sup>, ANNA ŚWIDERSKA-ŚRODA<sup>1</sup>, SWIETŁANA STELMAKH<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Wysokich Ciśnień, Polska Akademia Nauk, ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

<sup>2</sup>Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Paliw i Energii; Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

## Wstęp

W konwencjonalnych procesach spiekania uzyskanie wysokiej gęstości spieku okupione jest anomalnym wzrostem rozmiaru krystalitów o ponad rząd wielkości w stosunku do proszku wyjściowego. Powstrzymanie rozrostu ziarna w procesie spiekania wymaga zastąpienia części energii termicznej, prowadzącej nieodwołalnie do wzrostu wielkości ziarna, energią mechaniczną. Zastosowanie ekstremalnych ciśnień w zakresie 2-8 GPa umożliwia wytworzenie ceramiek, w których rozmiar krystalitów pozostaje porównywalny do rozmiarów ziaren wyjściowego proszku.

## Metody eksperymentalne

### 1. Materiały wyjściowe

Do spiekania używano nanokrystalicznych proszków GaN przygotowanych 3-ma różnymi metodami:

- (i) aerozolową - Rys.3
- (ii) przez azotkowanie komercyjnego Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Rys.4
- (iii) imidkową - Rys.5

### 2. Aparatura

Badania przeprowadzono na prasie sześciokowadłowej MAX-80 zainstalowanej na linii F2.1 na synchrotronie w Hamburgu. W czasie eksperymentu obserwuje się widma dyfrakcyjne badanego materiału wprowadzając wiązkę promieniowania rentgenowskiego wymiarze ok. 0.1 mm przez szczelinę pomiędzy kowadłami. Rejestracji promieniowania ugiętego dokonuje się przy pomocy detektora z rozdzielczością energii ustawionego pod stałym kątem ok. 7°. Schemat urządzenia przedstawiono na Rys.1

### 3. Warunki eksperymentu

Prasa MAX-80 umożliwia uzyskiwanie ciśnień do 8GPa i temperatur do 1700°C i utrzymanie takich warunków przez czas ok. 30 min. W celu ustalenia optymalnych warunków spiekania nanoprośzków GaN próbki poddawano działaniu różnych ciśnień po czym podnoszono stopniowo temperaturę rejestrując w tym czasie widma dyfrakcyjne. Materiały o ziarnie nanometrowym dają piki dyfrakcyjne o znacznej szerokości. Uaktywnienie się procesów dyfuzji prowadziło do wzrostu rozmiaru ziaren co obserwowano jako zmniejszanie się szerokości pików. Przykładowe porównanie widm uzyskanych w czasie takiego badania przedstawia Rys. 2 Aby zbadać dynamikę procesu rekrytalizacji próbkę nagrzewano w jednym kroku i z maksymalną prędkością do zadanej temperatury procesu np. 800°C, po czym w ustalonej temperaturze obserwowano zachowanie pików przez okres rzędu 30 min. Dla dokładnego zbadania efektu temperaturowego temperaturę szybko podnoszono do wartości o ok. 50° niższej od tej, w której oczekiwano istotnych zmian, a dalej wykonywano serię szybkich pomiarów z krokiem co 10°. Przykłady uzyskiwanych krzywych przedstawiono na Rys. 10 - dynamika rozrostu ziaren w materiale z metody imidkowej w 800°C i Rys. 11 - rozrost ziaren w materiale z konwersji przy szybkim podnoszeniu temperatury

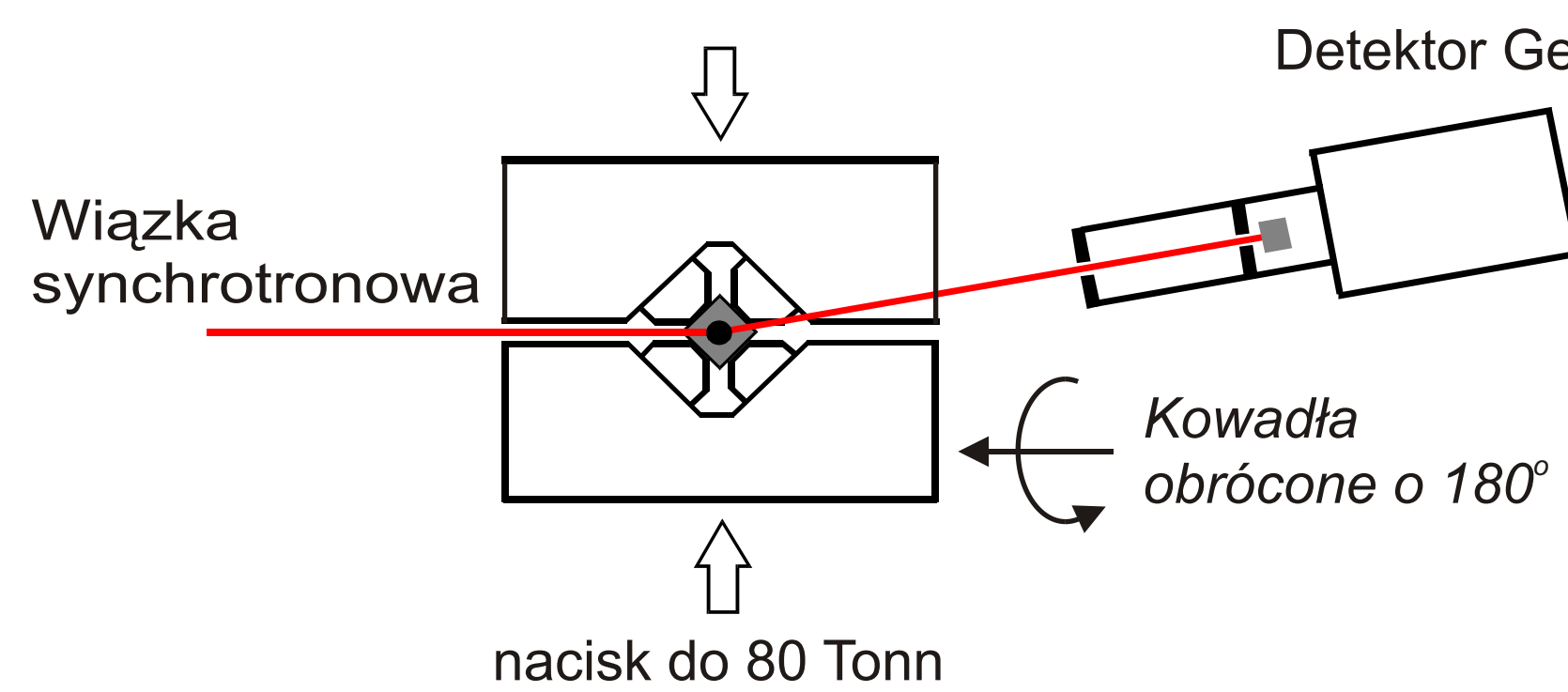
### 4. Próbk ceramiczne

Uzyskiwane próbki miały średnicę ok. 3 mm i grubość ok. 1 mm. Materiały o takich wymiarach nie mają znaczenia praktycznego poddawano je jednak badaniom mikroskopowym SEM i TEM w celu korelacji informacji uzyskanej z danych rentgenowskich z obrazem mikrostruktury. Obrazy mikroskopowe wybranych próbek przedstawiono na Rys. 6-9 i 12. Przeprowadzono również badania mikrotwardości. Charakterystyki wybranych materiałów zebrano w Tabeli 1

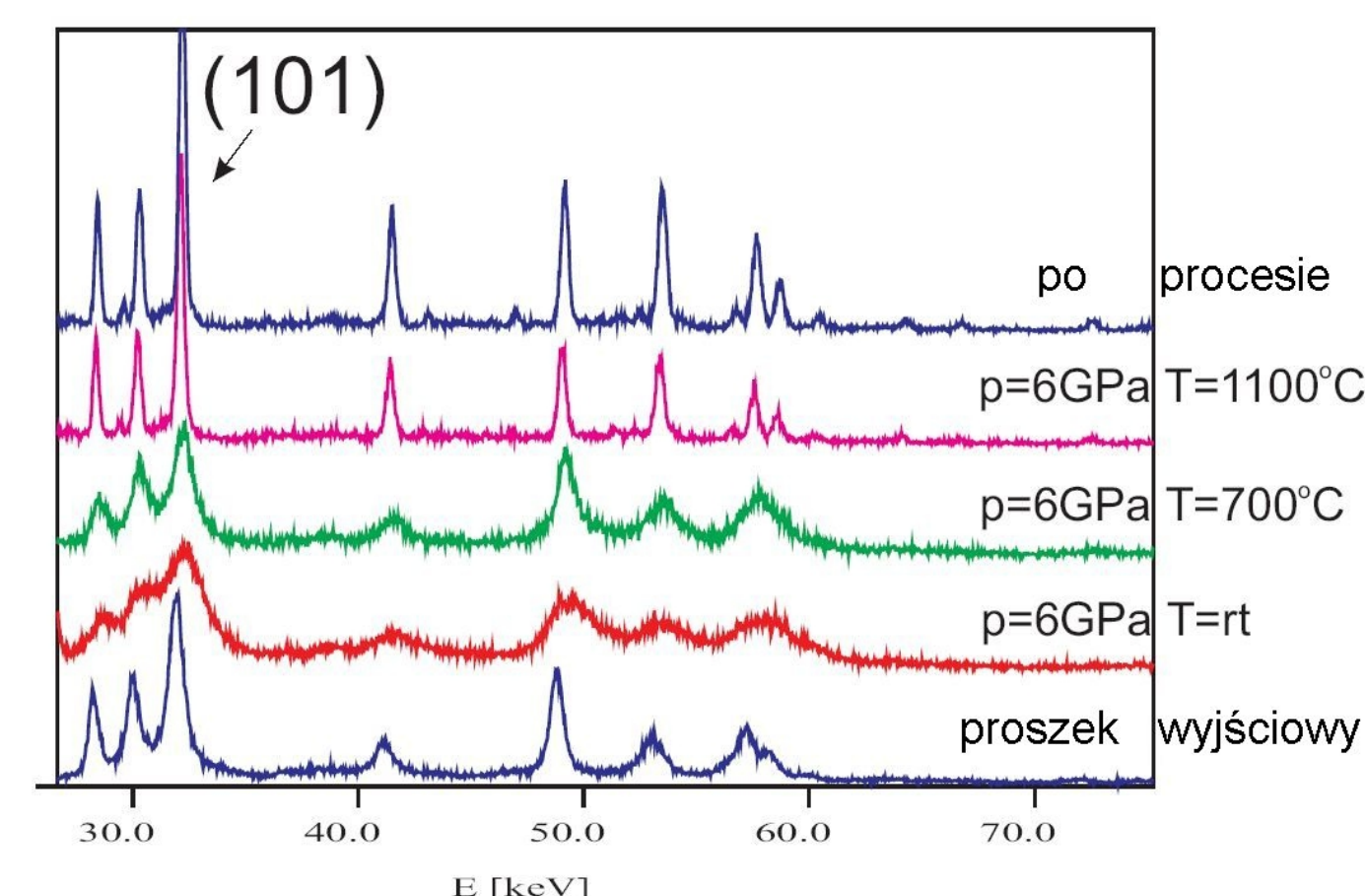
## Wyniki

Wnioski wynikające z wykonanych eksperymentów *in-situ* można podsumować następująco:

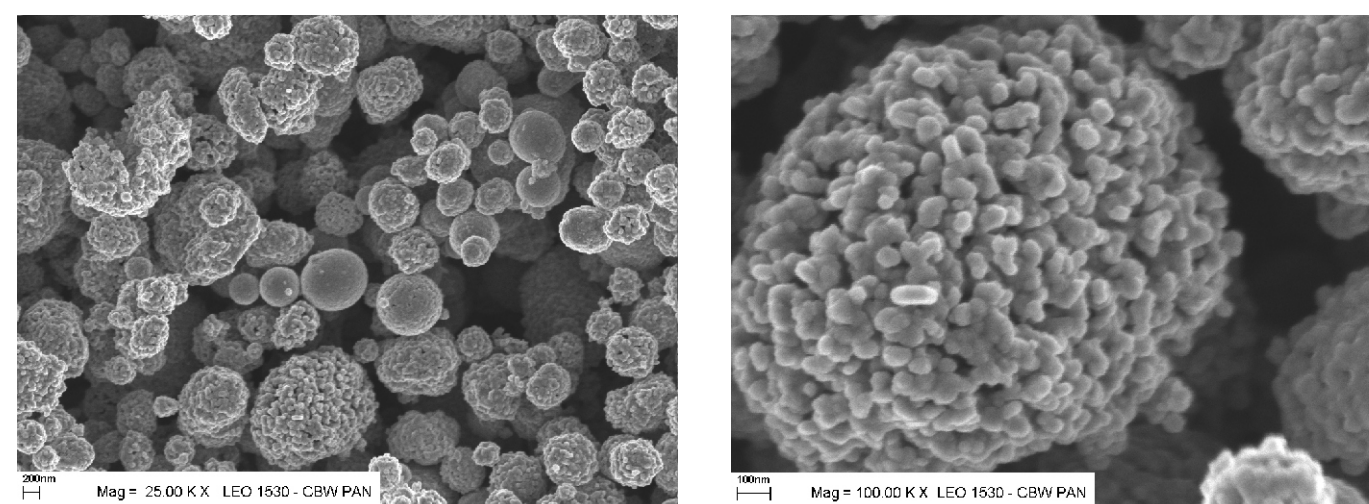
- dla spiekania GaN pod ciśnieniem można określić charakterystyczne zakresy temperatur, (o szerokości rzędu 20-40°) w których procesy rozrostu ziaren gwałtownie przyspieszają. - temperatury charakterystyczne leżą w granicach 800-1000°C wykazując słabą zależność od rodzaju proszku (do 100° różnicy pomiędzy materiałami)
- temperatury charakterystyczne spadają ze wzrostem ciśnienia (o ok. 150° w zakresie ciśnień 2-7GPa), czyli w wyższych ciśnieniach procesy dyfuzji są intensywniejsze, a rozrost ziaren szybszy.
- typowe czasy trwania procesu rozrostu ziaren od nanometrów do mikrometrów wynoszą od ok. 10-15 min do mniej niż 1 min w pobliżu temperatury charakterystycznej.
- jakość uzyskiwanych ceramiek jest dobra - HV<sub>02</sub> osiąga 1600 (zob. Tabela 1), podczas gdy twardość monokryształów GaN wynosi od 1200 do 1700 zależnie od kierunku krystalograficznego.



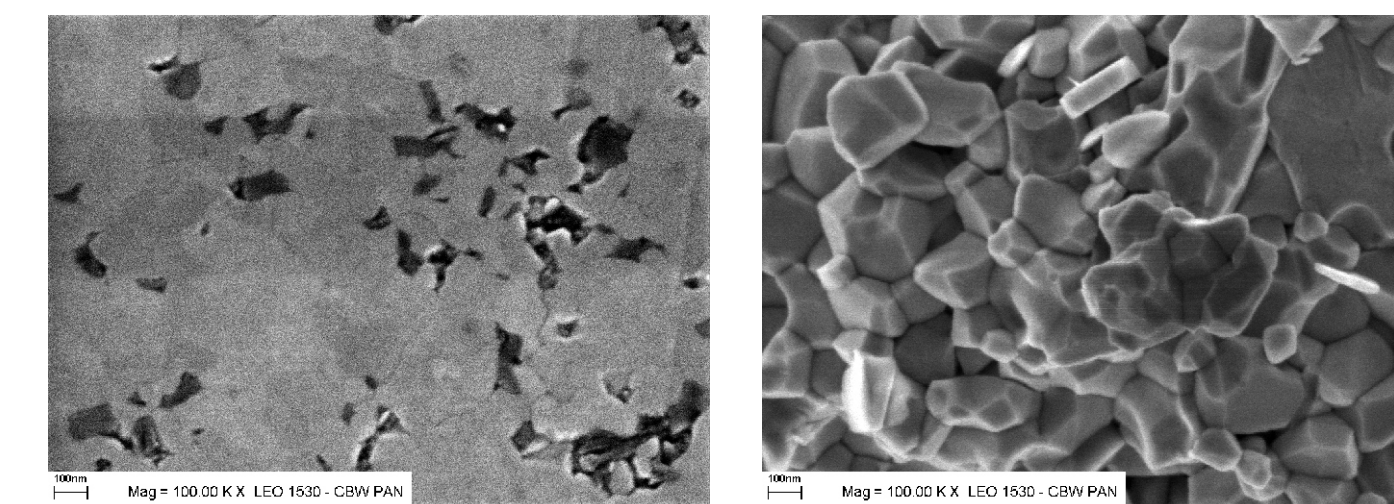
Rys 1. Schemat prasownicy MAX-80 z układem rejestracji widm dyfrakcyjnych



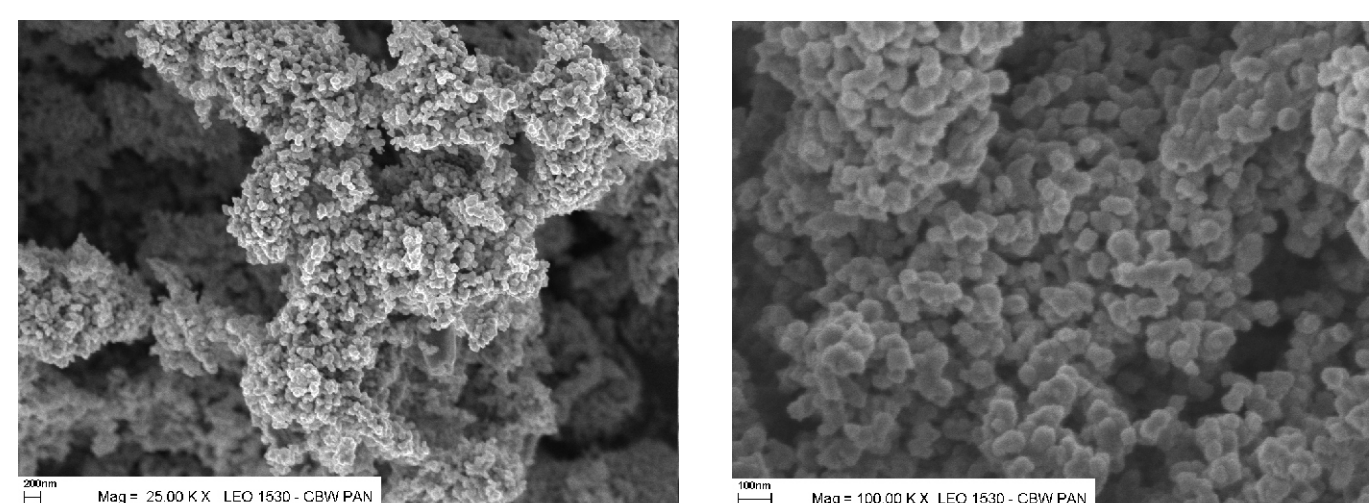
Rys.2 Widma dyfrakcyjne uzyskane z proszku GaN z metody konwersji w kolejnych etapach ściskania i wygrzewania.



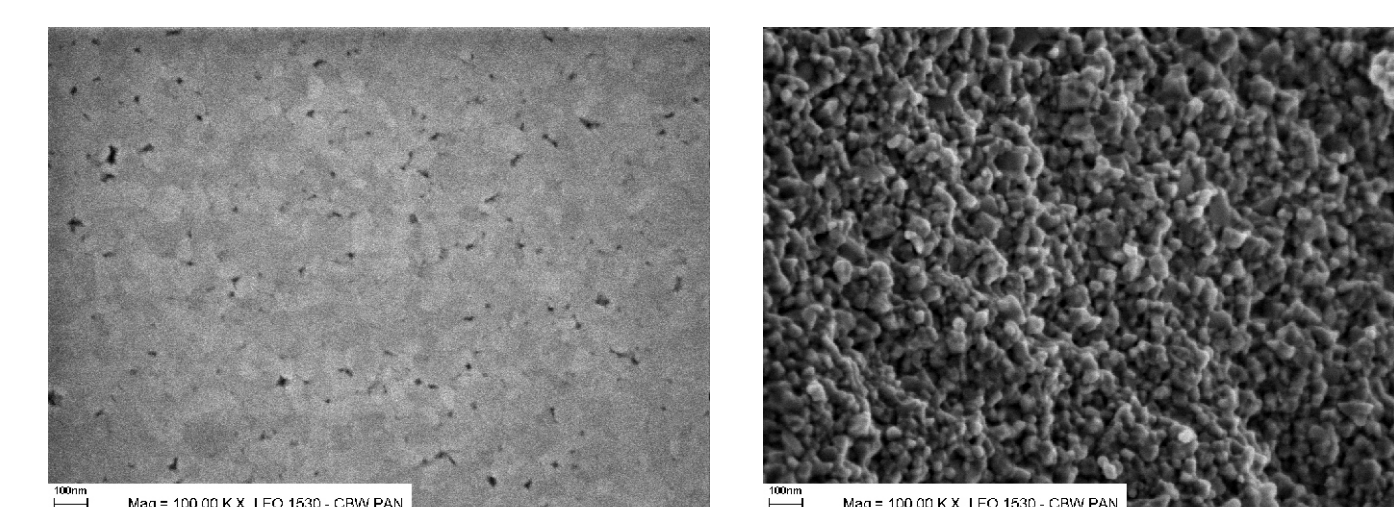
Rys 3. Obraz SEM proszku GaN z syntezy aerozolowej w 975°C.



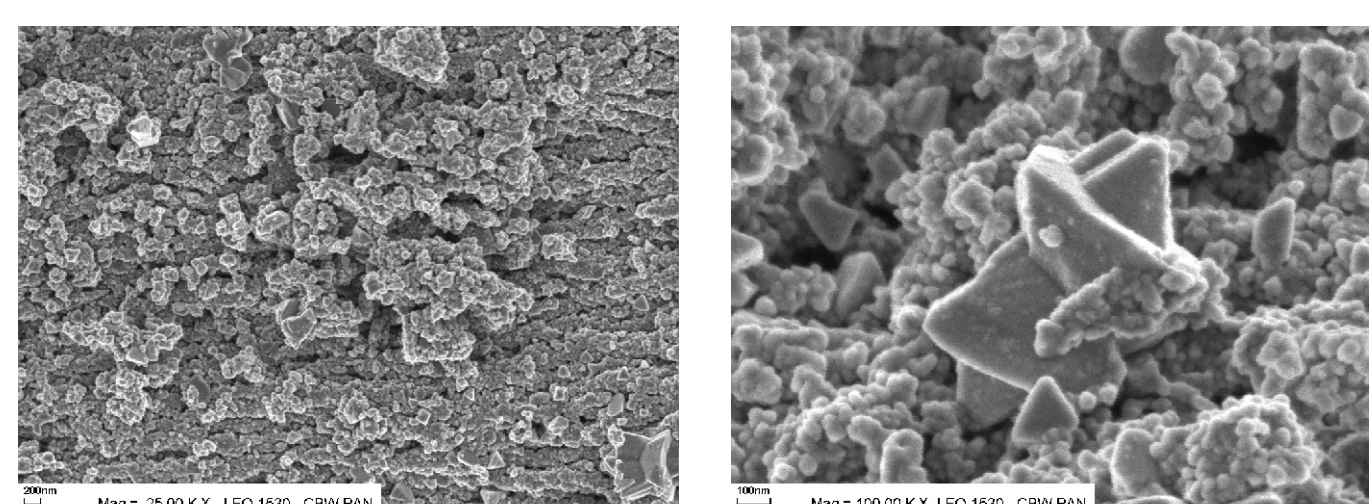
Rys 6. Obraz SEM proszku "aerozolowego" spieczonego w 6GPa/1200°C - szlif i przelom.



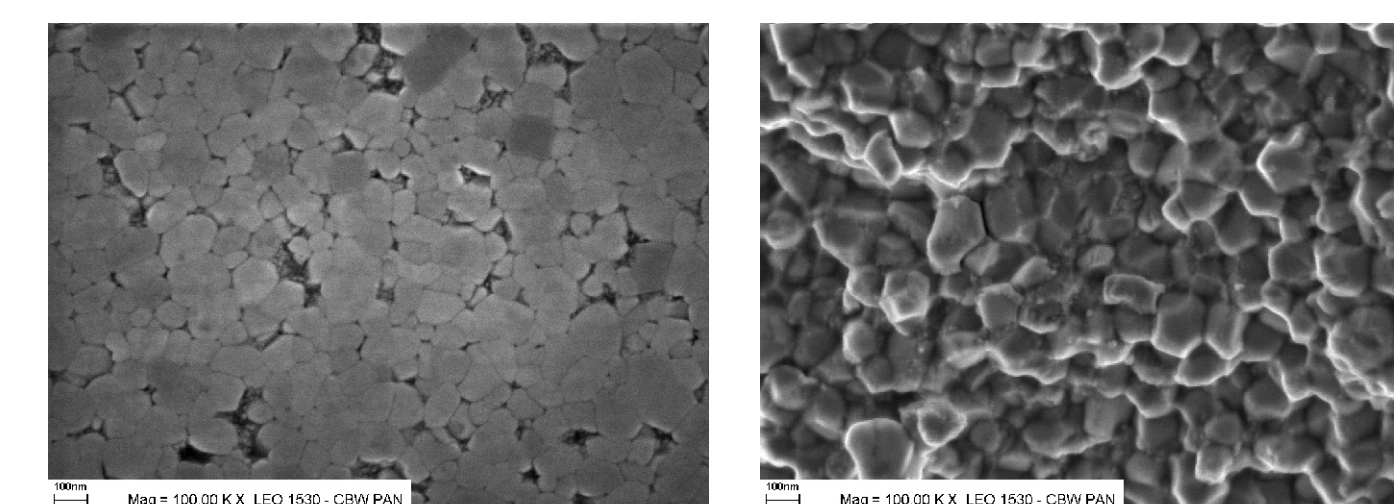
Rys 4. Obraz SEM proszku GaN z konwersji Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w 900°C przez 12h



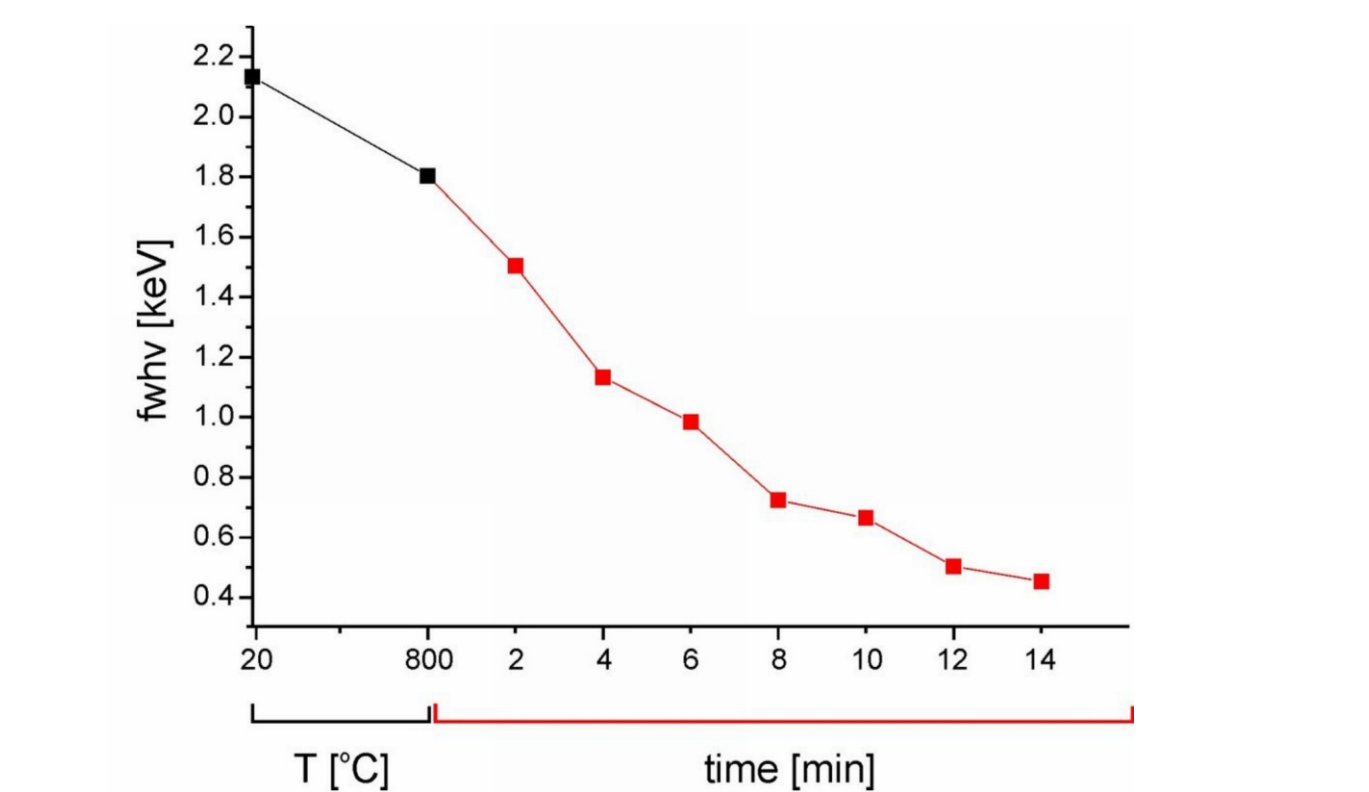
Rys 7. Obraz SEM proszku z konwersji spieczonego w 4GPa/1100°C - szlif i przelom.



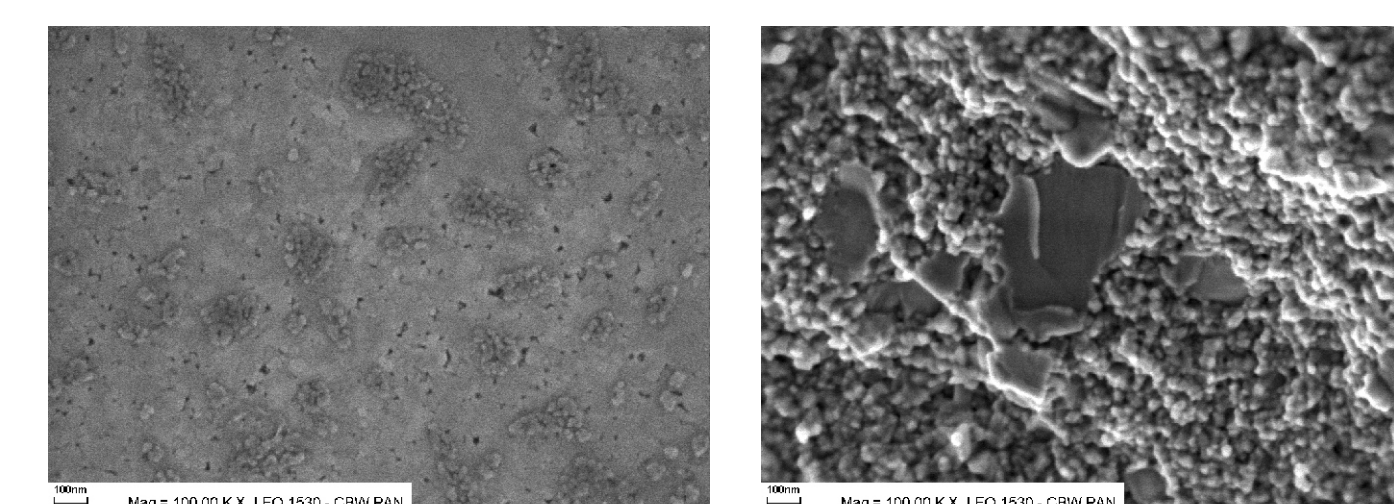
Rys 5. Obraz SEM proszku GaN z syntezy imidkowej w 800°C



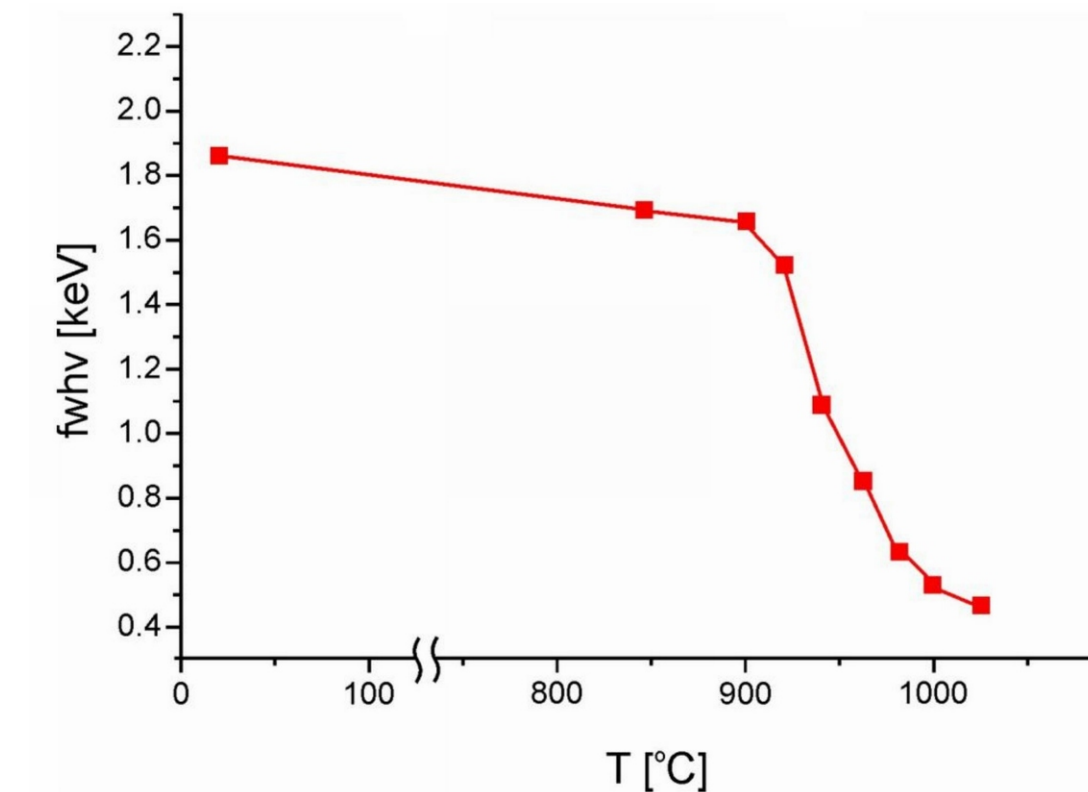
Rys 8. Obraz SEM proszku z konwersji spieczonego w 6GPa/1100°C - szlif i przelom.



Rys. 10. Spadek szerokości piku dyfrakcyjnego w proszku GaN z metody imidkowej w trakcie wytrzymywania materiału w temperaturze 800°C pod ciśnieniem 4GPa.



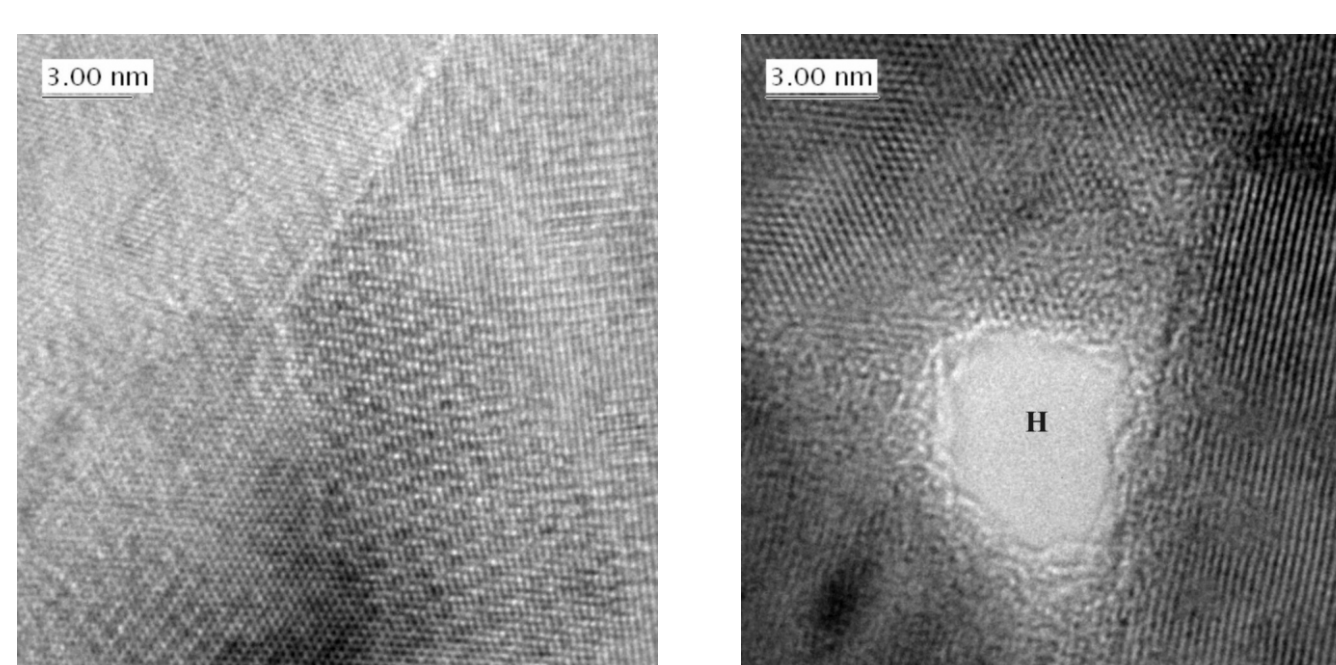
Rys 9. Obraz SEM proszku "imidkowego" spieczonego w 4GPa/1000°C - szlif i przelom.



Rys. 11. Spadek szerokości piku dyfrakcyjnego proszku GaN z metody konwersji w trakcie szybkiego podnoszenia temperatury w ciśnieniu 6GPa : skok od 20 do 850°C trwał ok 150 sek, kolejne kroki po 40 sek - całkowity czas eksperymentu - 6 min.

Proszek wyjściowy / źródło i rozmiar krystalitu	Warunki spiekania	Twardość Vickersa HV <sub>02</sub>	Rozmiar krystalitu [nm]
Aerozowy 36nm	4 Gpa /1000°C	900(30)	32
	6 GPa/1200°C	1100(90)	190
	8 Gpa/ 900°C	1550(120)	45
	8 GPa/1200°C	1150(100)	136
Konwersja Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20nm	4 Gpa /1000°C	1500(60)	38
	6 GPa/1100°C	1250(70)	125
	8 Gpa/ 950°C	1600(140)	45
Imidkowy 25nm	4 Gpa /1000°C	1600(70)	43
	8 GPa/900°C	1000(110)	205

Tabela 1. Własności wybranych nanoceramik GaN uzyskanych z różnych materiałów wyjściowych w różnych warunkach spiekania.



Rys. 12. Obrazy HRTEM nanoceramiki GaN pokazujące punkt potrójny i inkluzję (prawdopodobnie Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)