

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Сенина Марина Олеговна

**Исследование влияния уплотняющих добавок
различного механизма действия на спекание
керамики из алюмомагниево-шпинели**

05.17.11. – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Доц., к.т.н. Лемешев Д. О.

Москва – 2020

Оглавление

Введение.....	4
1 Литературный обзор	7
1.1 Современное состояние развития производства прозрачных керамических бронематериалов.....	7
1.2 Характеристика шпинели	15
1.3 Методы получения порошка алюмомагнезиальной шпинели	22
1.4 Факторы, влияющие на получение прозрачных поликристаллических материалов.....	35
1.5 Добавки, применяемые при получении прозрачной керамики из алюмомагниевой шпинели.....	40
1.5.1 Добавки, образующие твердые растворы	43
1.5.2. Добавки испаряющегося механизма действия.....	47
Выводы по литературному обзору	58
2. Цели, задачи, направления исследования.....	60
2.1. Методы исследования	63
2.1.1. Определение потерь при прокаливании (ППП)	63
2.1.2. Методика определения средней плотности и открытой пористости.....	63
2.1.3. Дифференциальный термический анализ.....	65
2.1.4. Сканирующая электронная микроскопия.....	67
2.1.5. Рентгеноспектральный анализ	68
2.1.6 Рентгенофазовый анализ	69
2.1.7. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	71
2.1.8. Просвечивающая электронная микроскопия	72
2.1.9. Лазерная гранулометрия.....	72

2.1.10. Дилатометрическое исследование.....	73
2.1.11. Определение светопропускания	73
2.1.12. Определение микротвердости.....	74
3. Получение керамики на основе алюмомагниевой шпинели	75
3.1. Синтез порошков алюмомагниевой шпинели	75
3.2. Керамика из алюмомагниевой шпинели с добавкой оксида бора	87
3.3. Керамика из алюмомагниевой шпинели с добавкой оксида галлия	107
3.4. Керамика из алюмомагниевой шпинели с добавкой фторида лития	117
Выводы	129
Список использованных источников	131

Введение

Керамика является одним из наиболее перспективных материалов современной техники. В последние десятилетия актуальным вопросом становится создание функциональных керамик, обладающих заданным набором свойств, для выполнения определенных задач.

В настоящее время существует большой спрос на высококачественные керамические изделия для самых разных областей применения, в которых кроме высоких показателей физико-механических характеристик необходима также полная или частичная прозрачность в заданном спектральном диапазоне [1].

Совершенствование технологии получения оксидной и бескислородной керамики, углубление исследований в области спекания, использование новейших достижений науки и техники в области создания чистых сырьевых материалов требуемой дисперсности, развитие техники высоких температур открыли в середине прошлого столетия новое направление в химической технологии керамики – это оптически прозрачные поликристаллические материалы. К настоящему моменту уже созданы технологические и теоретические основы получения широкого ряда оксидных оптически прозрачных материалов из Y_2O_3 , MgO , CaO , Sc_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, $3Gd_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$ [2].

Подобные материалы находят широчайшее применение в качестве деталей систем навигации, дуговых ламп высокого давления, обтекателей ракет и др. Актуальной является задача разработки новых прозрачных броневых материалов [3]. Особенно возрастает интерес к получению прозрачных бронематериалов для гражданских и военных целей [1]. Прозрачная противоосколочная броня применяется при изготовлении пулезащитных окон автомобилей, вертолетов и самолетов, офисов и иных зданий. В средствах индивидуальной бронезащиты (СИБ) прозрачная

керамика применяется при изготовлении смотровых окон бронещитов и военной техники, забрал для шлемов [3].

Многие прозрачные броневые материалы являются монокристаллами, выращенными из расплава или с помощью плазмохимических процессов. Однако ростовая технология и методы обработки монокристаллов являются дорогостоящими, что в значительной степени ограничивает объем их производства и, следовательно, область применения. Большинство этих проблем могут быть решены использованием поликристаллических материалов, они имеют аналогичные механические, химические и термические свойства, но в отличие от монокристаллов, изделия из них могут иметь различную форму и размеры. По этой причине наблюдается тенденция к повышению объема производства поликристаллической прозрачной керамики [4].

Наиболее известными и широко применяемыми в качестве броневых керамическими материалами считаются оксинитрид алюминия (ALON) и оксид алюминия (поликристаллический сапфир). Технологические стадии получения этих керамик достаточно хорошо изучены и освещены в литературе.

И оксид алюминия, и ALON обладают высокими прочностными характеристиками и уровнем светопропускания. Однако уступают по доступности исходных порошков и меньшей температуре горячего изостатического прессования, в процессе которого происходит спекание, еще одному материалу, применяемому для создания прозрачной керамики – алюмомагнезиальной шпинели (АМШ).

Оптическая керамика из АМШ представляет собой материал с высокой механической прочностью, эрозионной стойкостью, устойчивостью к одностороннему аэродинамическому удару, износостойкостью на истирание, химической инертностью; материал механически стабилен до температуры 1250 °С (до 1500 °С при кратковременном воздействии) [2], характеризуется

прозрачностью в широком спектральном диапазоне (от ультрафиолетовой (УФ) до инфракрасной (ИК) области спектра).

Минусом керамики из алюмомагниевого шпинели является более низкое значение механической прочности и высокая температура спекания существующими способами по сравнению с аналогами.

Для получения высокоплотной прозрачной керамики широко применяется использование спекающих добавок, которые позволяют также снизить температуру спекания и повысить энергоэффективность процесса. В общем случае действие подобных добавок для прозрачной керамики достаточно хорошо изучено, однако, виды уплотняющих добавок и их влияние на свойства керамики из алюмомагниевого шпинели рассматривалось ранее не так широко, поэтому данный вопрос представляет интерес.

Рассмотрение вопросов повышения светопропускания и увеличения прочности одновременно со снижением стоимости и создание энергоэффективных технологий служит на настоящий момент важной задачей.

Автор выражает благодарность коллективу кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, к.т.н. доценту кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева А. В. Макарову, государственным судебным экспертам лаборатории инструментальных методов исследования РФЦСЭ при Минюсте РФ М. М. Виноградовой и И. Б. Афанасьеву за помощь в проведении исследований.

1 Литературный обзор

1.1 Современное состояние развития производства прозрачных керамических бронематериалов

В качестве материалов броневого назначения наиболее часто на настоящее время применяются металлы, полимеры и керамика. В данном ряду преимущество отдается керамике (рисунок 1).

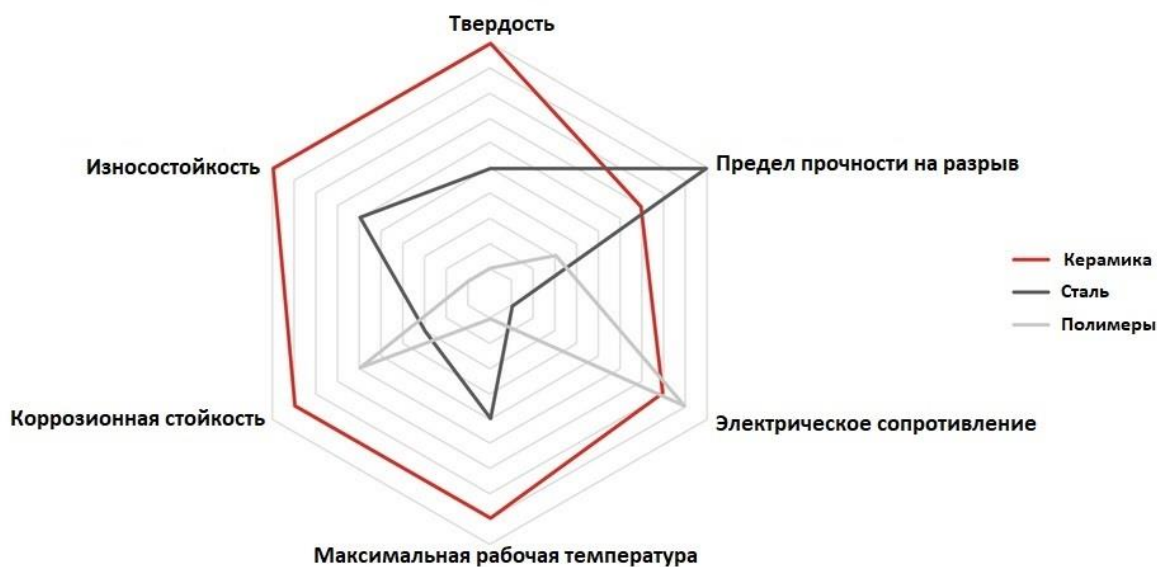


Рисунок 1 – Сравнение свойств керамики, стали и полимеров [5].

Это связано с более высокими физико-химическими показателями керамики, такими как твердость, прочность, электрическое сопротивление, коррозионная стойкость, износостойкость, способность работать при высоких температурах.

В качестве прозрачных средств защиты используется также стекло. По сравнению со стеклом керамика обладает более высокими прочностными характеристиками, а также меньшей толщиной при одинаковом уровне защиты, что является конструкционно более выгодным.

Производство прозрачной керамики в Российской Федерации имеет меньшие темпы развития по сравнению со странами Европы, Америки и Азии.

Азиатско-Тихоокеанский регион является крупным рынком для прозрачной керамики в связи с высоким спросом на этот материал во многих областях применения. Рост спроса на электронику и изделия оборонной промышленности в таких крупных странах, как Китай и Индия, стимулирует рост рынка в этом регионе. По оценкам Азиатско-Тихоокеанский регион является самым экономически быстрорастущим. Регион предлагает потенциальную возможность развития благодаря своей широкой клиентской и сильной производственной базе.

На данный момент выделяются следующие основные компании по производству оптически прозрачной керамики: CoorsTek Inc. (США), Surmet Corporation (США), II-VI Optical Systems (США), CILAS (Франция), CeramTec-ETEC GmbH (Германия). Прозрачную керамику производят и выпускают в основном для двух областей применения: лазерные технологии и средства броневой защиты.

Компания CoorsTek производит прозрачную броню из поликристаллического оксида алюминия (Al_2O_3) [5].

На основе оксида алюминия компанией CeramTec разработан прозрачный керамический материал PERLUCOR – материал с рядом исключительных механических, химических, термических и оптических свойств (светопропускание более 80%) (рисунок 2).



Рисунок 2 – Прозрачная керамика PERLUCOR [6].

Керамика PERLUCOR может противостоять условиям, динамически сходным с воздействием пуль. PERLUCOR обладает в три-четыре раза большей твердостью и прочностью, чем стекло. Другие уникальные свойства включают высокую термостойкость материала, что делает его пригодным для использования при температурах до 1600 °C, а также его чрезвычайно высокую химическую стабильность. Высокий показатель преломления PERLUCOR (1,72) позволяет использовать его в оптических элементах. Это означает, что небольшие размеры деталей могут быть использованы для реализации мощных увеличительных эффектов, которых было бы чрезвычайно трудно достичь при применении полимеров или стекол. Более того, разработка PERLUCOR позволила добиться экономии веса более, чем на 30 % по сравнению с обычными системами пуленепробиваемого стекла [6].

Компания Surmet Corporation предлагает бронекерамику из алюмомагнезиальной шпинели, но основной упор делается на керамике из оксинитрида алюминия $Al_{23-1/3x}O_{27+x}N_{5-x}$ (рисунок 3). ALON – сверхтвердый современный прозрачный керамический материал, изготовленный методом порошковой обработки. Он использовался во многих системах защиты и доступен в больших габаритах. ALON – прозрачная керамическая броня, которая используется для окон разведывательной техники. Обладает высокой оптической передачей (более 85%) в диапазоне длин волн от ближнего

ультрафиолетового до среднего инфракрасного (0,25-4,0 мкм). Такой материал отличается четкостью изображения и отсутствием двулучепреломления. Очень высокая однородность показателя преломления в больших объемах материала. Высокая твердость, устойчивость к царапинам, химическая стойкость и высокая прочность. Может изготавливаться достаточно больших размеров (окна размером 18×35 дюймов) и разных форм (листы и полусферические купола) [7].



Рисунок 3 – Керамика из оксинитрида алюминия [7].

Еще одним материалом, служащим для создания прозрачной бронезащиты является алюмомагниева шпинель $MgAl_2O_4$ (АМШ). Свойства керамики из шпинели представлены в таблице 1.

Прозрачная керамика из АМШ в настоящее время используется в качестве бронематериала, ИК - прозрачных окон для ракетных пусковых установок, прозрачных куполов для ракет с ИК-головкой наведения, в качестве окон для космических летательных аппаратов, в системах ночного видения, для измерения дальности и ориентации воздушных, морских и наземных транспортных средств, а также как основа для лазерных и сцинтилляторных материалов [2].

Таблица 1- Свойства прозрачной алюмомагнезиальной шпинели [2].

Свойство	Значение
Температура плавления, °С	2105-2135
Плотность, г/см ³	3,58
Модуль Юнга, ГПа	260-310
Твердость по Кнупу, ГПа	14,5-16,5
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	12,0-16,8
Прочность на изгиб, МПа	100-250
Вязкость разрушения, МПа/м ²	1,4-2,0
Диэлектрическая проницаемость при 1 кГц-1МГц	8,2-9,19
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 кГц; 1МГц; 35 ГГц	0,00025; 0,0002; 0,00022
Показатель преломления n (532 нм)	1,7108
Теоретическое светопропускание, %	84-87
Параметр кристаллической решетки a, Å	8,797-8,808
ТКЛР, 1/К	(6,97-8,00)·10 ⁻⁶
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	13,4-16,0
Термостойкость R', кВт/м	1,1-2,1
Химическая стойкость	HF, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , NaOH

Бронекерамику из алюмомагниево-шпинели производят компании CoorsTek и Surmet (рисунок 4).



Рисунок 4 – Купол из прозрачной шпинельной керамики [7].

Керамика из шпинели в сравнении со своими конкурентами обладает более высоким светопропусканием, данный плюс проиллюстрирован на рисунке 5.

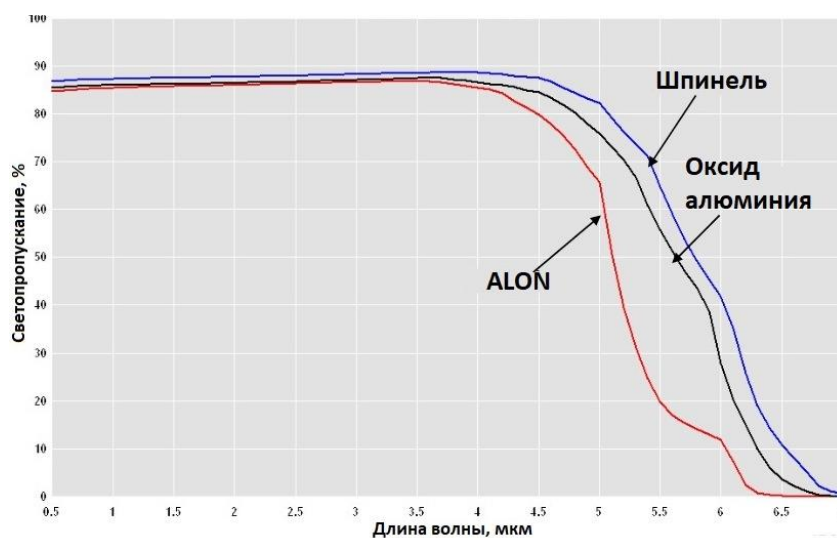


Рисунок 5 – Светопропускание керамики из шпинели, оксида алюминия и оксинитрида алюминия [7].

Кроме вышеописанных преимуществ, алюмомагниева шпинель также имеет достоинство в виде большей доступности сырьевых компонентов, простоты синтеза исходного порошка и возможности применения менее дорогостоящего оборудования при производстве.

Прозрачная противоимпульсная и противоосколочная броня используется для изготовления пулезащитных окон автомобилей, самолетов и вертолетов, банков и офисов. В средствах индивидуальной бронезащиты (СИБ) прозрачная керамика применяется для изготовления забрал для шлемов и смотровых окон бронещитов.

Защищающая способность преграды по отношению к действию ударно-проникающих средств поражения обычно характеризуется ее толщиной или поверхностной плотностью, при которых обеспечивается кондиционный характер поражения среды [3].

Механизм взаимодействия пуль и керамической пластины сводится к тому, что в течение некоторого времени керамика за счет своей высокой твердости не позволяет ударнику проникать в себя. При этом ударник вынужден деформироваться или разрушаться на поверхности преграды, расходуя собственную кинетическую энергию. Это время принято называть временем задержки проникания. По истечении этого времени остаток

сердечника пули проникает в керамическую крошку, в которую успевает превратиться керамика в точке воздействия [8].

Расчеты показывают, что при воздействии на преграду стальных пуль, имеющих динамический предел текучести 0,5-1,5 ГПа в скоростном диапазоне 500-1000 м/с, контактное давление не превосходит 15-28 ГПа. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что в начале динамической стадии взаимодействия проникания даже термоупрочненных сердечников бронебойных пуль в керамику происходить не будет – керамическая преграда ведет себя подобно абсолютно жесткой преграде (рисунок 6). Торможение пуль на «жесткой» керамической преграде сопровождается разрушением их головной части и снятием рубашки [3].

Важным параметром керамического броневое материала является высокая твердость керамики в сочетании с низкой ударной вязкостью.

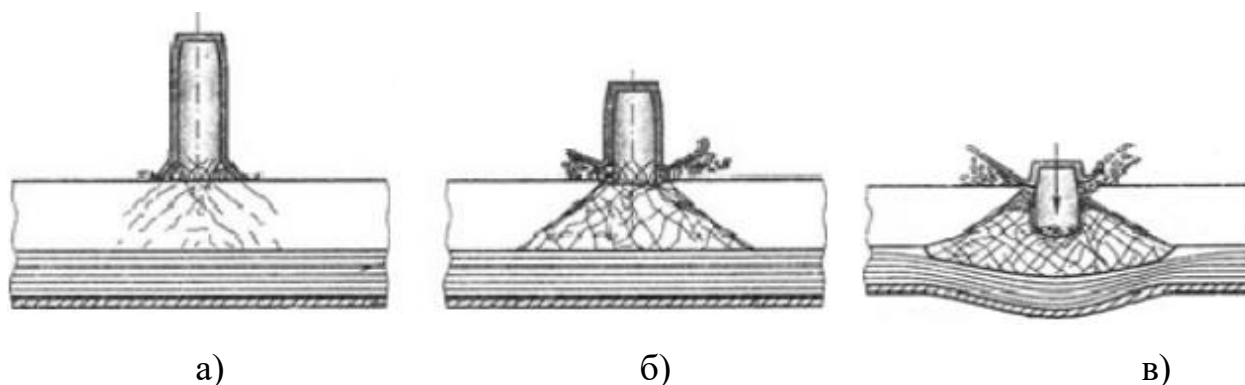


Рисунок 6 – Процесс проникания пули в комбинированную преграду с лицевым керамическим слоем: а – начало взаимодействия; б – разрушение пули на поверхности керамики; в – проникание остатков сердечника в разрушенную керамику [8].

Роль ударной вязкости, характеризуемой коэффициентом трещиностойкости K_{1c} , состоит в том, что увеличение K_{1c} способствует локализации разрушения керамического слоя в области воздействия пули, а следовательно, увеличивает возможность защитной структуры выдерживать попадание нескольких пуль. При увеличении K_{1c} увеличиваются также размеры фрагментов в области разрушения, что способствует увеличению

остаточной прочности разрушенной керамики и более эффективному торможению пули.

Броня, как правило, имеет в составе несколько слоев.

Керамический слой многослойных структур изготавливают из отдельных керамических элементов с размером сторон 50 – 100 мм, толщиной 10 – 15 мм, которые приклеивают к органопластиковой или металлической подложке. Для предотвращения передачи трещин соседним элементам между ними оставляют небольшой зазор (около 0,5 мм), который заполняется эластомером [3].

Таким образом, роль керамической преграды сводится к разрушению головной части пули, увеличению площади воздействия на последующие слои преграды и поглощению части кинетической энергии остатков пули в процессе ее торможения в уже разрушенной керамике [3].

1.2 Характеристика шпинели

Структура алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ характерна для химических соединений типа $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$. Кристалл шпинели имеет гранецентрированную кубическую решетку, в узлах расположены анионы, которые образуют плотнейшую кубическую трехслойную упаковку. Катионы располагаются в междоузлиях и заполняют их частично. Элементарная ячейка шпинели – куб с удвоенным ребром. Она состоит из 8 катионов магния Mg^{2+} , 16 катионов алюминия Al^{3+} и 32 анионов. На 32 аниона плотнейшей упаковки приходится 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические пустоты, но из них катионы заполняют 16 октаэдрических (В-узлы) и 8 тетраэдрических (А-узлы). Каждый анион окружен одним Mg^{2+} и тремя Al^{3+} (рисунок 7). Каждый катион Mg^{2+} окружен четырьмя анионами, которые удалены от него на расстояние $1/8$ пространственной диагонали элементарной ячейки, т.е. на $\frac{a}{8}\sqrt{3}$, где a – параметр элементарной ячейки. Координационный многогранник для катиона Mg^{2+} – тетраэдр. Каждый катион Al^{3+} окружен шестью анионами, отстоящими от него на расстоянии $a/4$, его координационный многогранник – октаэдр. Таким образом, структура шпинели построена из октаэдров и тетраэдров, и каждый анион принадлежит одному тетраэдру и трем октаэдрам [9].

Структура шпинели имеет две различные катионные подрешетки: тетраэдрическая, или А-подрешетка, и октаэдрическая, или В-подрешетка.

Связи в такой структуре смешанные, ионно-ковалентные. В нормальных шпинелях катионы Mg^{2+} занимают тетраэдрические А-междоузлия, а катионы Al^{3+} – октаэдрические В-междоузлия, в обращенных шпинелях октаэдрические междоузлия заняты двумя сортами: все катионы Mg^{2+} занимают В-положения, половина катионов Al^{3+} тоже находится в В-положениях, а вторая половина – в А-положениях [9].

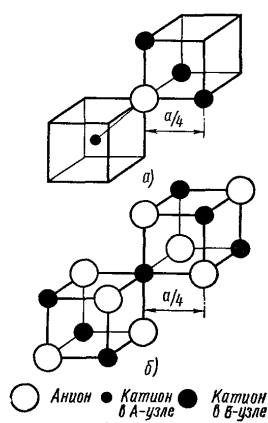


Рисунок 7 – Фрагмент ближайшего окружения аниона (а) и катиона в В-узле (б) в структуре шпинели [9].

Катионы располагаются так, что ряды, заполняемые ими октаэдров, соединенных между собой ребрами, вытягиваются вдоль одной диагонали куба и связываются в цепочки за счет занятых тетраэдров. В результате образуется один слой (рисунок 8).

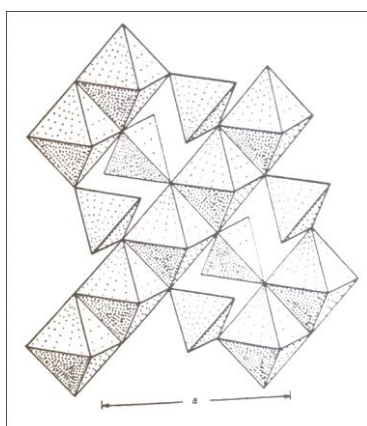


Рисунок 8 – Структура шпинели [10].

Тетраэдры соединяют его с октаэдрами соседнего слоя, который располагается вдоль другой диагонали грани куба. Четыре таких слоя образуют элементарную ячейку [10].

Объем ячейки находится диапазоне 518,56-529,44 Å³, линейный коэффициент поглощения $\mu = 98,416-100,481 \text{ см}^{-1}$, массовый коэффициент поглощения $\mu/\rho = 28,108$, R-фактор $R = 0,0300-0,0500$ [11]. Как в нормальных,

так и в обращенных шпинелях остаются не заполненные катионами пустоты обоих сортов [9].

На рисунке 9 показана диаграмма состояния $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ [12]. Единственное химическое соединение данной системы – алюмомагнезиальная шпинель. Шпинель плавится конгруэнтно при 2135°C [13].

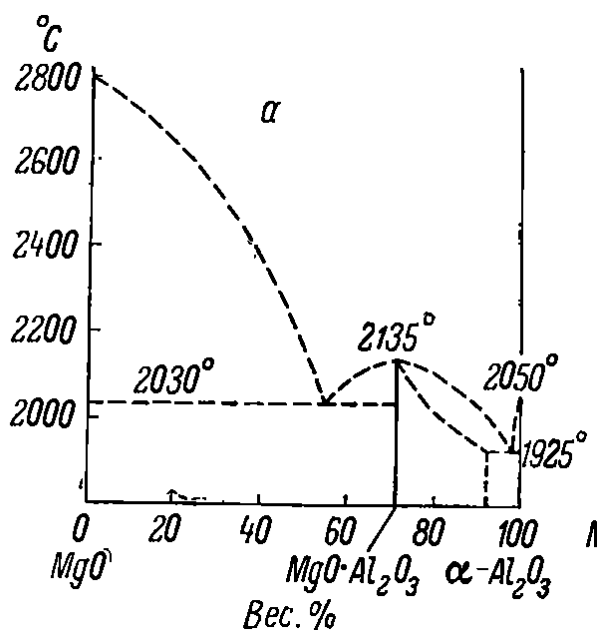


Рисунок 9 - диаграмма состояния $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ [12].

Согласно данным [14] имеются более уточненные данные о стехиометрическом составе алюмомагниевого шпинели: содержание оксида магния – 28,33 мас. %, оксида алюминия – 71,67 мас. % (рисунок 10).

В системе присутствует также ряд твердых растворов, в которых параметр решетки меняется от $a=8,081 \text{ \AA}$ для состава $\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ до $a=7,910 \text{ \AA}$ для состава $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 11) [12].

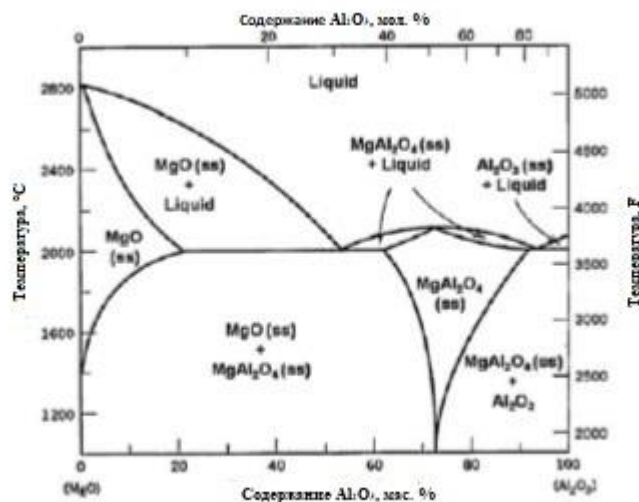


Рисунок 10 – Фазовая диаграмма MgO-Al₂O₃.

Особенно легко шпинель образует такие растворы с γ - Al₂O₃, который имеет кристаллическую решетку, близкую к шпинельной [15].

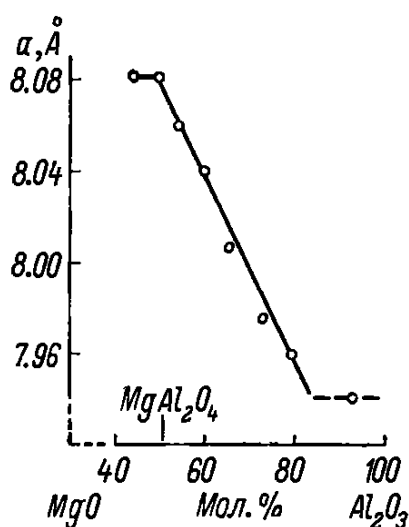


Рисунок 11 – Изменение параметра кристаллической решетки твердых растворов системы MgO-Al₂O₃ [12].

Исследования показали, что избыток оксида алюминия не только в γ – форме (рисунок 12) [16]. Несколькими авторами подтверждается, что при увеличении содержания в твердом растворе оксида алюминия параметр ячейки шпинели снижается.

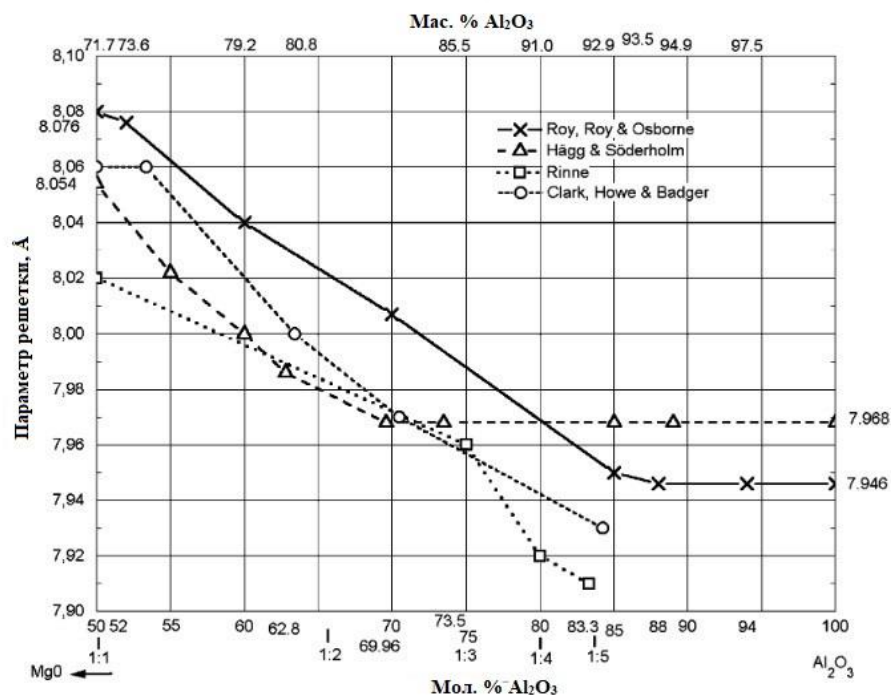
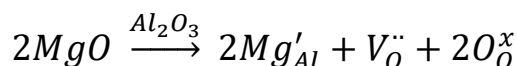


Рисунок 12 – Параметры решетки шпинели различного химического состава [16].

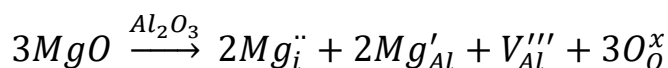
Эвтектика шпинели с MgO (45,5 %) плавится при температуре 2050 °С. С оксидом алюминия шпинель образует твердые растворы, дающие эвтектику с содержанием Al₂O₃ 95,5 % при 1920 °С [15].

Структурно алюмомагниева шпинель представляет собой твердый раствор. Образование алюмомагниевой шпинели можно проиллюстрировать следующими реакциями:

1) В случае образования твердого раствора замещения. При этом образуются вакансии по кислороду.



2) В случае образования твердого раствора внедрения. В данном случае наблюдается образование вакансий по катиону.



Механизм образования алюмомагнезиальной шпинели рассматривает я Вагнером и описан в исследовании [17]. Принимается, что в реакцию

твердофазового синтеза вступают оксид алюминия в модификации корунда и периклаз при высоких температурах.

В данном случае делается предположение, что реакция между компонентами происходит по средствам диффундирования катионов через слой образующегося в ходе взаимодействия продукта, при этом анионы кислорода остаются на первоначальных позициях (рисунок 13).

Предполагается, что реакция протекает путем диффузии катионов через слой продукта, где ионы кислорода остаются на начальных местах. Чтобы сохранить электронейтральность, 3Mg^{2+} диффундируют в сторону оксида алюминия и 2Al^{3+} диффундируют в сторону оксида магния. На границе MgO /шпинель диффундированные катионы алюминия реагируют с MgO с образованием MgAl_2O_4 , а диффузные катионы магния реагируют с $3\text{Al}_2\text{O}_3$ с образованием $3\text{MgAl}_2\text{O}_4$ на границе Al_2O_3 /шпинель. Как следствие, соотношение толщины двух слоев АМШ, сформированных со стороны оксидов алюминия и магния, равно 3:1. Если механизм Вагнера является абсолютным, отношение толщины двух слоев (R) АМШ, сформированных на стороне Al_2O_3 и MgO всегда равно 3. Однако в реальных экспериментах это значение было увеличено за счет изменения состава и температуры спекания. Значение для состава $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ выражено формулой $R = 3(7n+1)/(3n+5)$. Значения R изменяется от 4:1 до 4:6 в интервале температур 1495-1595 °C, независимо от того, образуются ли моно- или поликристаллические формы.



Рисунок 13 – Механизм Вагнера образования алюмомагниевого шпинели [17].

При таком механизме образования шпинели для получения стехиометрии в соединении необходим точный расчет отношения исходных оксидов, молярное соотношение оксида магния и оксида алюминия должно составлять 1:1, тогда алюмомагневая шпинель образуется без выделения оксидов магния или алюминия [18].

Для получения прозрачной керамики из алюмомагниевого шпинели необходимым условием является стехиометричный состав соединения и отсутствие дополнительных фаз, которые могут появляться в результате образования твердых растворов с оксидами магния и алюминия. В связи с этим большое внимание уделяется получению исходных порошков шпинели.

1.3 Методы получения порошка алюмомагнезиальной шпинели

В керамике наблюдается явление наследования структуры. То есть каждая последующая фаза, как правило, приобретает структуру предыдущей. Так, исходные порошки могут содержать как прочные и плотные агрегаты, так и довольно пористые, состоящие из более мелких частиц. Тогда при обжиге наблюдается объединение кристаллов, составляющих крупные агрегаты с образованием отдельных крупных кристаллов в массе мелких, это приводит к неравномерному аномальному росту кристаллов. Кроме того, в таком случае возможен захват воздуха при росте кристаллов, что приводит к образованию закрытой пористости. Микроструктура такой керамики отличается сильной неравномерностью [2].

Исследования [19, 20] показали, что использование для создания прозрачной керамики коммерческих порошков не дает положительных результатов. Это связано с большим разбросом частиц по размерам, который может достигать разницы 5-10 раз, как в одной партии, так и в нескольких разных партиях, а также с сильно отличающейся структурой порошков, что оказывает существенную роль для получения плотной керамики с однородной микроструктурой.

Поэтому большое внимание при получении оптически прозрачных керамических материалов следует уделять синтезу исходных порошков.

На настоящее время существует довольно большое количество методов получения порошков с заданными свойствами. В общем случае все эти методы можно разделить по агрегатному состоянию компонентов при синтезе [21]:

- 1) Газофазный синтез, когда формирование частиц нового компонента происходит из газовой фазы в результате разложения или конденсации.

- 2) Синтез в водной среде, который протекает в ходе химических превращений при осаждении, разложении и др.

3) Твердофазные реакции между компонентами при повышении температуры.

Выявлено, что процесс шпинелеобразования зависит от многих факторов: дисперсности исходных компонентов, их природы, вида примесей в порошках, специально введенных добавок, условий и режима обжига [22].

При синтезе происходит объемное расширение порядка 5-8 % из-за разницы плотностей оксидов магния и алюминия [23].

Количество образующейся шпинели и скорость шпинелеобразования при синтезе в значительной мере определяются чистотой исходных компонентов и однородностью массы. Образование шпинели начинается при 943-1043 °C.

Однако, полученная таким образом, шпинель находится в чрезвычайно высокодисперсном, практически аморфном состоянии. Хорошая кристаллизация шпинели наблюдается при температуре синтеза 1243-1443 °C [24].

Вместе с этим увеличением температуры выше 1000 °C состав шпинелей начинает существенно меняться. Возникает так называемая γ -нестехиометрия: алюмомагнезиальная шпинель обогащается довольно значительным избытком Al_2O_3 . Любое нарушение стехиометрии сопровождается возникновением беспорядка в решетке кристалла – появлением вакансий в узлах решетки или заселением междоузлий [25], что может отрицательно сказаться на прозрачности и прочностных характеристиках материала.

При изготовлении прозрачных оксидных материалов наиболее перспективными на данный момент являются относительно низкотемпературные способы подготовки исходных смесей в первую очередь такие, как соосаждение, криохимия, гетерогенные методы, обеспечивающие высокую степень равномерности распределения компонентов [26].

- Гетерофазные методы. Среди возможных методов низкотемпературного синтеза композиций заданного химического состава

являются обменные реакции, в которых осуществляется взаимодействие твердых соединений с растворами, содержащими необходимые химические элементы. Метод заключается в получении малорастворимого малогидратированного соединения путем взаимодействия твердой растворимой соли основного компонента с раствором основания или кислоты. Получаемые таким образом аморфные гидроксиды обладают высокой способностью к поглощению ионов из растворов в системе «твердая фаза-раствор». Особенность этого метода состоит в том, что при переводе твердой соли в малорастворимое соединение будет происходить наследование структуры исходной соли. Поэтому следует использовать исходные компоненты с высокой дисперсностью, иначе оксиды получаются сильно агрегированными и требуют длительного помола.

- Криохимический метод. В основе метода лежат следующие четыре операции: приготовление смешанного раствора солей, замораживание, сублимационная сушка и термообработка. Физико-химические основы криохимического метода получения порошкообразных материалов основаны на диаграммах состояния «вода-соль». В качестве охлаждающих агентов могут быть использованы жидкости, несмешивающиеся с водой, которые имеют высокую теплопроводность и довольно низкую температуру замерзания (н-гексан, толуол, ксилол, н-пентан, жидкий азот, циклогексан). К основному недостатку метода можно отнести необходимость специального оборудования и трудоемкость технологического процесса [26].

- Золь-гель процесс. Принцип золь-гель синтеза состоит в переходе жидких растворов неорганических, а также органических соединений в гель при поликонденсации и гидролизе, который далее в процессе нагревания при относительно низких температурах превращается в порошок или монолитный композит [27]. Золь-гель технология имеет ряд преимуществ таких, как: возможность получения аморфных плотных тел при значительно более низких температурах (на сотни градусов ниже), чем температуры,

необходимые по традиционным технологиям; возможность получения порошков с регулируемым распределением частиц по размерам; возможность получения высокой чистоты и дисперсности (0,1-0,05 мкм); достижение высокой гомогенности материала [15].

В работе [15] получали порошок алюмомагнезиальной шпинели золь-гель способом. Исходными материалами служили: в качестве алюминийсодержащих $\text{Al}(\text{OH})_3$ «ч» (ТУ 6-09-3714-74), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч» (ГОСТ 3759-85), $\text{Al}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ «ч» (ГОСТ 3757-75), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ «хч» (ТУ 6-09-1938-77); магнийсодержащих: MgCO_3 «ч» (ГОСТ 6419-78), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч» (ГОСТ 3759-85), $\text{Mg}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «ч» (ГОСТ 11088-75), $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_7)_2$ «ч» (ТУ 6-09-1770-88) и $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ «ч» (ГОСТ 10829-78). Для создания гелевой структуры использовали поливиниловый спирт (ПВС) (ГОСТ 10779-78). При сочетании $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Mg}(\text{NO})_3 + \text{ПВС}$ 100 % синтез шпинели с бездефектной кристаллической решеткой и размером частиц до 1 мкм происходил при 950-1000 °С, однако, керамика на основе таких порошков не обладала высокими значениями механической прочности.

Авторами исследования [28] получены порошки шпинели цитратно-гелевым методом из $\text{Al}(\text{NO})_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислоты. Растворы выдерживали на водяной бане 3 ч до полного удаления воды из системы. При соотношении суммы солей к кислоте как 1:1 удалось получить шпинель при 600 °С, а максимальная степень кристаллизации наблюдалась при 1000 °С.

- Одной из модификаций золь-гель способа получения порошков является *метод Печини*.

Метод нечувствителен к присутствию воды, не требует специальной атмосферы и контроля хода реакции. При таком способе получения образуется гель с идеально гомогенным распределением атомов металлов. В качестве исходных компонентов при синтезе служат водные растворы нитратов металлов, которые смешиваются в стехиометрическом

соотношении. В полученный раствор добавляют органическое соединение, которое удовлетворяет условиям: 1) относится к органическому топливу; 2) образует комплексные соединения с выбранными металлами. Под эти требования хорошо подходят винная, лимонная, этилендиаминтетрауксусная, аминоруксусная кислоты. Изначально в методе Печини в качестве комплексообразователя применяли лимонную кислоту. Синтез методом Печини можно проводить по 2 направлениям. Лимонную кислоту (насыщенный раствор) можно приливать в раствор нитратов и после выпаривать. В таком случае при термообработке происходит воспламенение смеси, в результате чего образуются аморфные углеродосодержащие первичные частицы оксидов. После охлаждения смесь перетирают и термообработывают при более высокой температуре. В другом случае после образования комплексов металлов в систему вводится спирт (этиленгликоль). Раствор упаривают до образования геля, который подвергается дальнейшей термообработке. В ходе синтеза карбоновая кислота и ионы металлов образуют хелатные комплексы, которые имеют свободные гидроксильные группы, за счет которых происходит полиэстерификация хелатов со спиртом. При этом ионы металлов будут равномерно распределяться в полимерном геле. Далее при разложении полимера протекает образование первичных частиц и их реакция с дальнейшим образованием высокодисперсного сложного оксидного порошка [20].

Основной проблемой с точки зрения применения данного метода для получения прозрачной керамики является то, что порошке в результате образуются сильно агломерированные частицы. Из таких частиц изготовить беспористое высокоплотное изделие довольно проблематично [20].

- Метод соосаждения. Совместное осаждение компонентов, которые входят в состав керамики, достигается в виде малорастворимых гидроксидов, оксалатов или карбонатов.

Прохождение процесса осаждения и свойства получаемых соединений зависят от многих факторов, таких как концентрация осаждаемых веществ,

скорость осаждения, температура, pH среды, время нахождения осадка в растворе осадителя.

Однородность твердого раствора соединений, кристаллизующихся в неравновесной системе, образующейся при приливании раствора осадителя к раствору солей, зависит не только от скорости кристаллизации отдельных компонентов, их взаимной растворимости, но и от произведения растворимости каждого из компонентов. При значительном различии данных величин получить однородные по химическому составу кристаллы невозможно [26].

При осаждении полученное нерастворимое соединение какое-то время находится в маточном растворе, что приводит к старению осадка. Это, как правило, благоприятно сказывается на свойствах порошков, такие осадки лучше фильтруются. Однако, такой прием положительно сказывается лишь в том случае, когда в процессе старения не изменяется химический состав осадка, а только совершенствуется его структура [29]. С этой точки зрения проводить длительное выдерживание совместно осажденных солей магния и алюминия для получения сложного гидроксида магния-алюминия в маточном растворе нецелесообразно, так как в этом случае велика вероятность образования нестехиометричной шпинели в ходе дальнейшей термообработки.

Применение концентрированных нагретых растворов солей и раствора осадителя с различными температурами обеспечивает высокую дисперсность частиц, а также возможность регулирования размера частиц в очень широких пределах. В данном случае в проведении старения осадка нет необходимости. Использование обратного порядка соосаждения может обеспечить протекание процесса при значительном избытке раствора осадителя, что позволяет проводить одновременную кристаллизацию компонентов с образованием при этом твердых растворов соединений. [26]. Для получения частиц осадка (промежуточного продукта в случае синтеза оксидов) меньшего размера в качестве осадителя применяют основания, которые

одновременно хорошо адсорбируются на поверхности стабилизатора. Например, применяя гидроксид тетраалкиламмония как осадитель, можно получать частицы гидроксидов металлов размером около 10 нм [20].

Регулирование величины рН позволяет также контролировать фазовый состав получаемых порошков. Так, авторами работы [30] показано, что увеличение рН от 9 до 11 при совместном осаждении с последующей термообработкой уже при 400 °С образуется фаза шпинели и полностью исчезают фазы гидроксидов, а при увеличении температуры наблюдается увеличение ОКР. Отмечается, что при обратном осаждении наблюдается образование фазы корунда.

Осаждение из водных растворов является наиболее производительным и простым методом, который не требует повышенных температур и давлений, органических растворителей. Также преимуществом является относительно короткое время реакции.

Именно метод совместного осаждения наиболее часто применяется при синтезе порошков алюмомагнезиальной шпинели. В качестве прекурсоров для синтеза исходных оксидов применяются различные соли алюминия и магния.

В исследовании [31] в качестве исходных материалов применялись магний азотнокислый $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 11088-75) и алюминий азотнокислый $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 3757-75). Соли растворяли в дистиллированной воде, растворы фильтровали от механических примесей. Методом обратного осаждения из полученных растворов солей осаждали смесь гидроксидов магния и алюминия 25 % гидроксидом аммония NH_4OH (ГОСТ 3760-79). Полученный гель отмывали дистиллированной водой от азотнокислого аммония, побочного продукта реакции, до концентрации ~ 0,25-0,5 мас. % при достижении рН 8-9. Сушку переувлажненного геля проводили в течение 20-28 ч при слабом подогреве (30-40 °С). Высушенный осадок представлял собой прозрачные или частично матовые стеклообразные чешуйки, которые подвергались измельчению и размолу в шаровой мельнице

в течение 10 ч. 100 % фаза шпинели наблюдалась при температуре термообработки 300 °С в течение 60 мин, при этом размер ОКР составил 3,5-5 нм.

Низкотемпературный синтез шпинели производился авторами работы [32]. Исходными материалами были $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 11088-75), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 3757-75) и 25% р-р гидроксида аммония NH_4OH (ГОСТ 3760-79). Производилось как прямое, так и обратное осаждение. Сушка продолжалась в течение 20-25 ч при 30 °С. размол сухого осадка осуществляли в шаровой мельнице при соотношении порошок:мелющие тела равном 1:10. Термообработка осадков гидроксидов проводилась в интервале температур 200-800 °С с шагом 100 °С в течение 1-5 ч. на рисунке 14 показаны фазовые изменения материала при синтезе.

Синтез шпинели при термообработке смесей гидроксидов, полученных обратным соосаждением, является наиболее оптимальным: он начинается при 300 °С и завершается полностью при 500 °С в течение 2 ч [32].

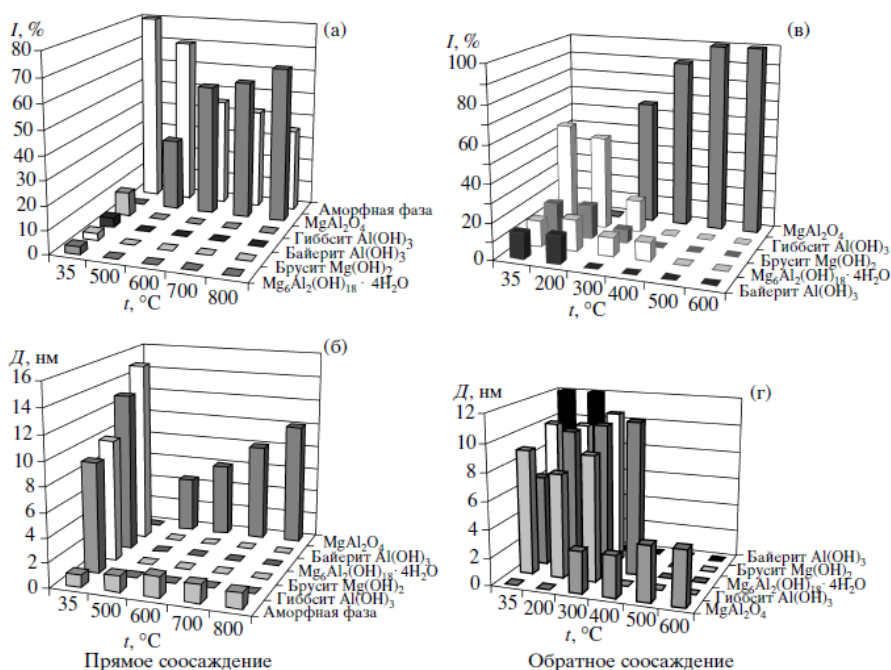
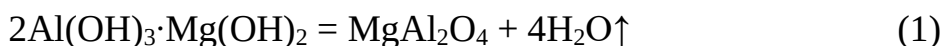


Рисунок 14 – Зависимости относительной интенсивности основных рентгеновских линий обнаруженных фаз (а, в) и размеров их ОКР (б, г) в осадке $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ от температуры термообработки [32].

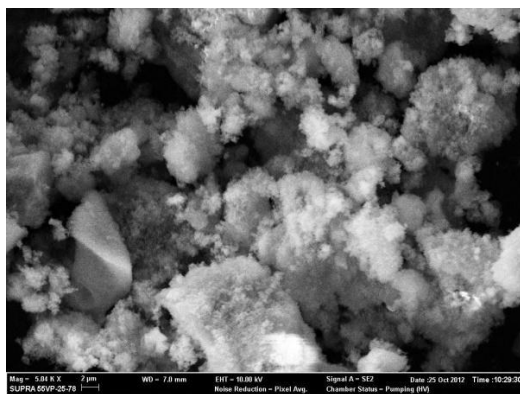
Возможность синтеза шпинели из порошков гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и гидрокарбоната магния $\text{Mg}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ введением щелочного компонента при относительно низких температурах показана в эксперименте [33]. Гидрокарбонат магния синтезировали путем взаимодействия растворов кальцинированной соды и сернокислого магния, отмывали и сушили на воздухе при 20 °С. Шпинель удастся получить при 700 °С, но только при условии быстрого нагрева (не менее 300 °С/мин).

Скорость подъема температуры оказывает влияние не только на образование фазы шпинели, но и на размер получаемых частиц и их агрегацию.

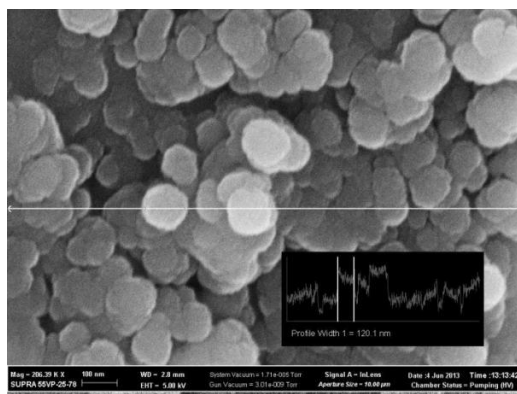
При пиролизе смеси по реакции:



Нагрев смеси от комнатной температуры со скоростью 10 °С/мин способствует спеканию частиц и появлению крупных жестких агломератов (рисунок 15 а). Несмотря на совершенство кристаллической структуры, порошки с такой морфологией не пригодны для изготовления оптически прозрачной керамики.



а)



б)

Рисунок 15 – Фотографии микроструктуры порошков MgAl_2O_4 после прокалки смеси гидроксидов $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$: при 900 °С, 80 мин. а) нагрев образца со скоростью < 10 °С/мин. б) быстрый нагрев [21].

Если рассматривать режим быстрого спекания смеси гидроксидов, когда нагрев образца до 800 - 1000 °С происходит за секунды, то можно увидеть совершенно другую качественную картину [21].

Полученный таким образом порошок можно назвать слабо агломерированным (рисунок 15 б) [21].

При проведении обратного порядка соосаждения из солей перспективным методом служит распыление горячего раствора солей через тонкий капилляр. Такой прием позволяет получать дисперсные порошки с узким распределением частиц по размерам.

- Термолиз солей и гидроксидов.

Еще одним вариантом получения порошка шпинели является термический синтез из исходных солей.

Химические реакции между твердыми веществами применяются для получения сложных оксидов и гидроксидов. Исходные вещества обычно представляют собой простые оксиды, нитраты, карбонаты, оксалаты или ацетаты, сульфаты, которые смешивают в соответствии с необходимым соединением с данным стехиометрическим составом.

Твердофазные реакции достаточно просты и подходят для крупномасштабных промышленных производств. Однако они имеют некоторые недостатки, в том числе высокую температуру спекания, продолжительное время спекания, а также неоднородную микроструктуру и недостаточные оптические характеристики [34]. Применение термолиза при получения прозрачного поликристаллического материала требует особого внимания к сырьевым компонентам и параметрам синтеза порошка.

Большое влияние на структуру получаемых порошков оказывает природа используемых солей. Показано [29], что порошок оксида магния, полученный из гидрокарбоната магния, в меньшей степени агрегирован в сравнении с порошком, полученным из хлорида магния, а также обладает более высокой удельной поверхностью и дефектностью кристаллической решетки, что позволяет получать более плотную и прочную керамику.

Данный способ синтеза шпинели приведен в исследовании [35]. Шпинель получали из алюмоаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{AlSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и сульфата магния $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Температура обработки находилась в диапазоне 1000-1240 °С в течение 0,5-2 ч. Исходные частицы порошка имели размер 0,1-0,3 мкм. Параметры шихты показаны в таблице 2 [35].

Таблица 2 – Свойства шихты в зависимости от температуры и продолжительности синтеза [35].

Т, °	τ, ч	Шихта		
		а _ш , Å	n	С (MgO), мас. %
1150	0,5	8,0825	0,996	3,0
1150	1,0	8,0811	0,998	2,0
1200	1,0	8,0816	1,03	1,0
1200	2,0	8,0822	1,0	0,7
1220	1,0	8,0830	-	0,7
1220	2,0	8,0821	-	0,2

Получаемый из квасцов оксид алюминия γ-модификации растворяется в шпинели с образованием гиперстехиометрической шпинели. И по аналогии условно γ-MgO - оксид магния из сульфата магния в активной реакционноспособной форме растворяется в структуре шпинели с образованием гипостехиометрической шпинели. Таким образом, в структуре шпинели возникает различная концентрация дефектов анионных и катионных вакансий из-за различной степени ее нестехиометрии. В процессе изменения параметров синтеза шихты менялось соотношение компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$. На рисунке 16 показана зависимость параметра решетки керамики $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ от молярного отношения при наличии второй фазы периклаза 0,1-1,4 мас. % и свободного MgO от 0,2 до 2,0 мас. %.

Катионы Mg^{2+} в этом случае входят в октаэдрические позиции, характерные для инверсной структуры. Уменьшение параметра решетки

обусловлено эквивалентным переходом катионов Al^{3+} в тетраэдрические позиции.

Действительно, октаэдрические и тетраэдрические ковалентные радиусы Mg^{2+} отличаются незначительно (1,42-1,46 Å), а для катионов Al^{3+} переход в тетрапозиции приводит к уплотнению структуры (1,41-1,26 Å). Кроме того, вхождение Mg^{2+} в октапозиции создает дефекты с избыточным положительным зарядом, для компенсации которого образуются анионные вакансии [35].

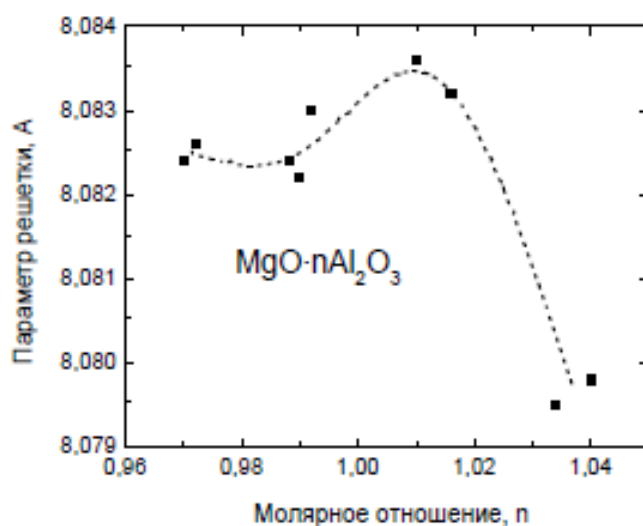


Рисунок 16 – Зависимость параметра решетки от молярного соотношения магний-алюминий шпинели [35].

Также данный метод получения пороков для прозрачной керамики успешно применялся авторами работ [36-39].

Термический синтез не всегда позволяет получать порошки с высокой степенью дисперсности. В таком случае перспективным является введение дополнительной операции – помола и механической активации порошков.

Механоактивация применяется с целью уменьшения размеров частиц, увеличения реакционной способности порошков. Данная операция может приводить к значительному увеличению концентрации дефектов кристаллической решетки, что позволяет увеличивать скорость процесса

диффузии при спекании [40]. Этот прием позволяет материалу спекаться до более плотного состояния и снижать температуру спекания.

1.4 Факторы, влияющие на получение прозрачных поликристаллических материалов

Даже в том случае, когда подобран материал, обладающий способностью к приобретению прозрачности, это не всегда означает, что ему обязательно можно непосредственно придать должный уровень светопропускания. Придание поликристаллу светопропускания зависит от многих факторов (рисунок 17).

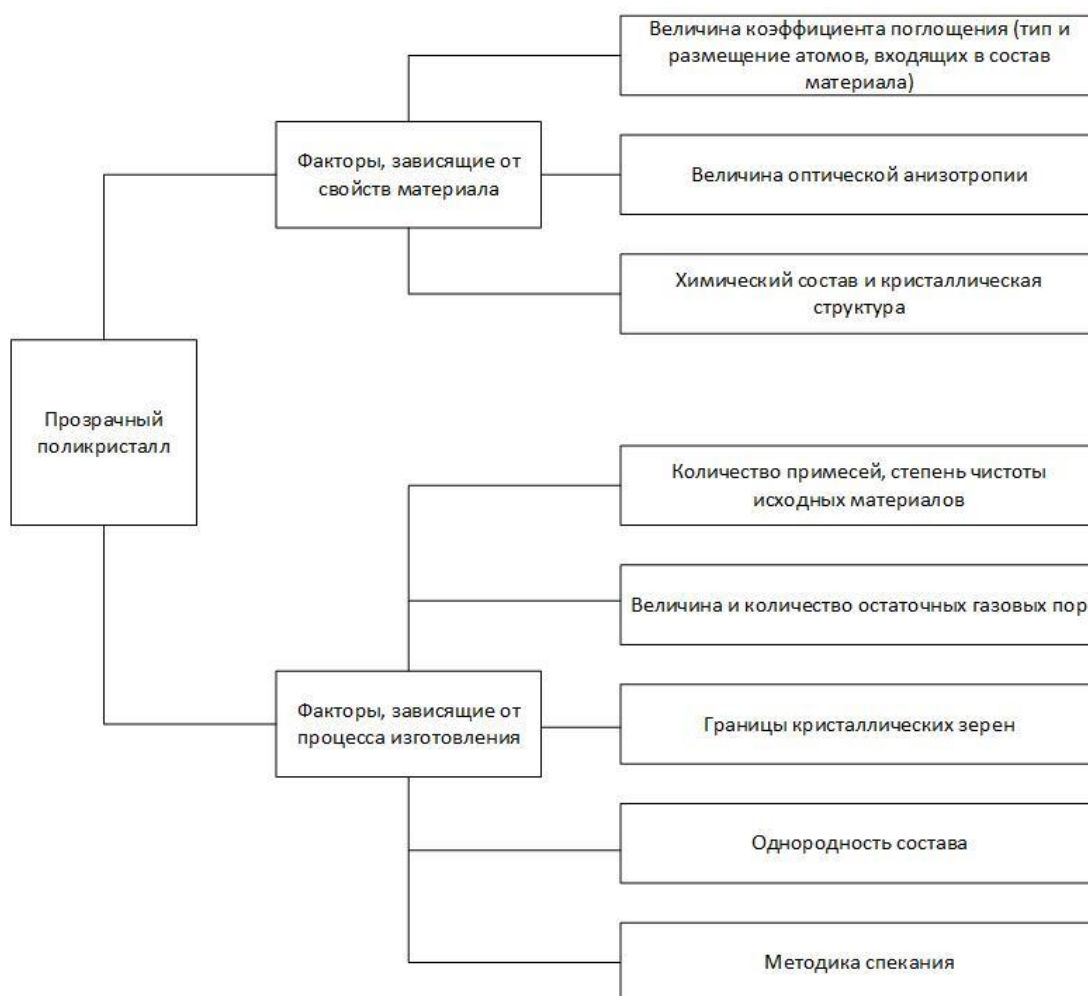


Рисунок 17 – Факторы, влияющие на получение прозрачного поликристаллического материала [41].

Влияние оказывают как физико-химические характеристики основного соединения, так и параметры технологического процесса.

Важным вопросом для понимания механизма получения прозрачной керамики является выяснение оптических свойств керамики на основе знания сущности центров рассеяния света, которые присутствуют в структуре.

В отличие от монокристаллов, керамика имеет различные дефекты и особенности строения, рассеивающие свет. Они включают остаточные поры внутри зерен и на их границах, сами границы зерен, вторые фазы (примеси) на границах зерен и двойное преломление от двулучепреломляющих материалов, как схематически показано на рисунке 18.

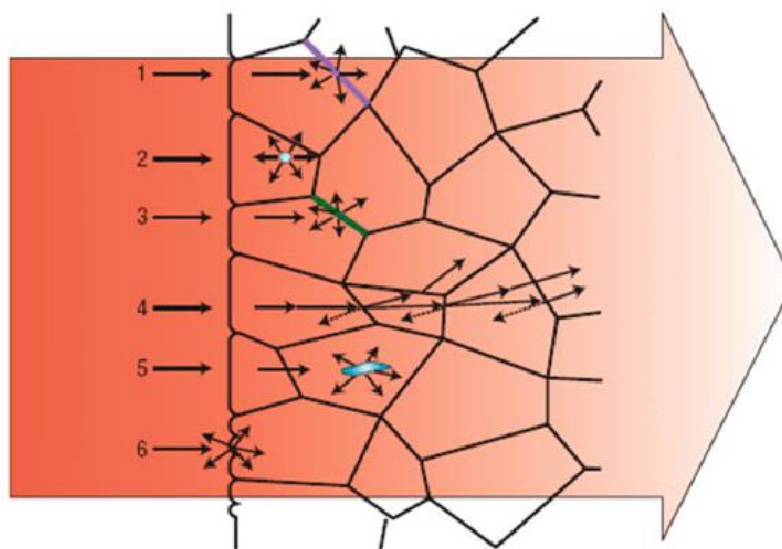


Рисунок 18 - Схематическая микроструктура керамики с различными источниками рассеяния света: 1 - граница зерна, 2 - остаточные поры, 3 - вторая фаза, 4 - двойное преломление, 5 – включения, 6 - шероховатость поверхности [42].

В общем, подход к рассеянию света в неоднородных системах, таких как керамика, при размерах центров рассеяния малых по сравнению с длиной волны заключается в том, что рассеяние света рассматривается как Релеевское, когда размеры оптических неоднородностей (масштабы флуктуаций) много меньше длины волны света. Далее, когда размеры центров становятся равными и больше длины волны, картина рассеяния усложняется, и к рассеянию света подходят как к рассеянию Ми, когда размеры оптических неоднородностей сопоставимы с длиной волны света [43].

Оценка распределения радиус-вектора рассеянного света и коэффициента рассеяния носит сложный характер. Для понимания методики спекания прозрачной керамики используют по отношению к распространению света в материале закон Ламберта-Бугера-Бера.

Таким образом, исходя из вышеописанного, определяющее значение имеют две величины: линейный коэффициент поглощения (α) – величина, соответствующая поглощению энергии света, обусловленному атомами, входящими в состав керамики, примесями и кристаллической структурой, и коэффициент рассеяния (S), не сопровождающийся поглощением энергии.

С целью получения прозрачного поликристалла необходимым условием является уменьшение α и S . Среди факторов, влияющих на уменьшение данных величин и повышающих прозрачность в процессе спекания, можно выделить:

- 1) Чистоту, дисперсность, активность исходных порошков;
- 2) Наличие добавок;
- 3) Температуру, продолжительность, наличие/отсутствие давления при спекании;
- 4) Атмосфера при спекании.

Обязательным условием является использование исходных порошков высокой чистоты (99,5-99,99 %). Далее, в процессе приготовления порошков твердых растворов примеси попадают особенно легко при размоле в шаровой мельнице. Поэтому стараются использовать мелющие тела из того же материала или из материала, удаляемого при обжиге. Нужно иметь в виду, что эти примеси не только вносят вклад в поглощение света, но и, присутствуя в микроструктуре керамики в виде включений и отдельной фазы, играют роль центров рассеяния, увеличивая тем самым S .

Следующий фактор – газовые поры – основной фактор рассеяния света S . На рисунке 19 показана модель процесса удаления пор в процессе спекания.

Газовые поры в спеченном материале можно рассматривать как скопление вакантных узлов решетки. Поэтому их можно удалить диффузионным путем, увеличивая поток этих вакантных узлов решетки. Скорость залечивания пор вследствие диффузии вакансий тем больше, чем короче путь диффузии. Кроме того, так как скорость объемной диффузии меньше, чем скорость диффузии по границам зерен, то во многих случаях скорость устранения пор определяется последней. Поэтому при спекании по диффузионному механизму исчезновение газовых пор тем заметнее, чем меньше размеры кристаллических зерен. Для придания прозрачности керамике необходимым условием является выбор высокодисперсных порошков, обладающих высокой активностью и спекаемостью.

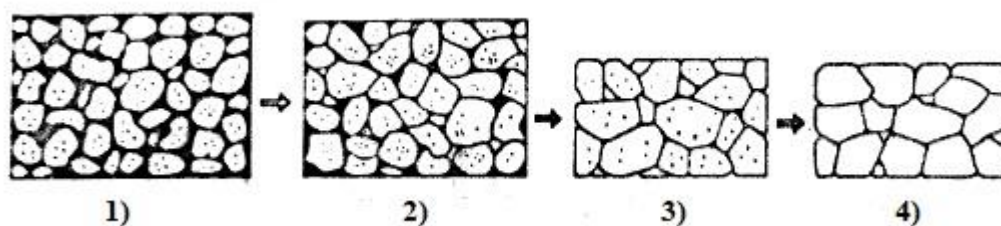


Рисунок 19 – Модель процесса спекания прозрачного поликристаллического материала (черные участки – газовые поры): 1) прессовка, 2) начальная стадия спекания, 3) интервал спекания и спекшегося состояния, 4) спеченный прозрачный материал [41].

Рассматривая вопрос с точки зрения скорости диффузии стоит обратить внимание на атмосферу, в которой проходит спекание. Во многих случаях подходящей является водородная атмосфера, однако вследствие восстанавливающего действия водорода может происходить восстановление катионов. При спекании же в вакууме в порах отсутствует газ, что облегчает удаление пор. Одновременно можно рассчитывать на испарение добавок, которые становятся ненужными после спекания (например, фтористый литий в оксиде магния) [43].

Вопрос о применении специальных добавок при получении прозрачной керамики является достаточно актуальным.

Добавки следующим образом оказывают влияние на спекание прозрачной керамики:

- 1) Сегрегируя на границах раздела зерен, ограничивают скорость перемещения границ зерен;
- 2) Образуя жидкую фазу, ускоряют консолидацию за счет жидкофазного спекания;
- 3) Изменяют структуру дефектов матрицы.

Действие добавок различного механизма воздействия рассмотрено далее.

1.5 Добавки, применяемые при получении прозрачной керамики из алюмомагниевой шпинели

Спекание керамики из алюмомагниевой шпинели до практически беспористого состояния без использования спекающих добавок крайне затруднительно. Выбор спекающей добавки при получении прозрачной керамики является сложной задачей и требует особого внимания.

Добавки можно классифицировать по различным признакам. Лукиным приводится следующая классификация спекающих добавок [44]:

- 1) Добавки, которые полностью растворяются в кристаллической решетке основного соединения;
- 2) Добавки, которые не растворяются в решетке основного соединения, а образуют жидкую фазу;
- 3) Добавки, которые не растворяются в решетке основного соединения и не взаимодействуют с ним;
- 4) Добавки, которые вступают в химическое взаимодействие с основным соединением и с образуют новое химическое соединение.

Многочисленными исследованиями показано достаточно большое количество добавок, позволяющими получить плотную шпинельную керамику: B_2O_3 , LiF , ZnF_2 , BaF_2 [45], V_2O_5 , Cr_2O_3 [46], AlF_3 , $MgSO_4$, ZrO_2 [47-51], CaO [52] и др.

Рассматривалась смесь добавок Sm_2O_3 и La_2O_3 в соотношении 1:1. Порошок алюмомагниевой шпинели был получен термическим синтезом из оксидов магния и алюминия. По результатам работы был получен многофазный материал, который содержал как кристаллическую, так и аморфную фазы [53].

Авторы работы [54] предлагают использовать следующие соединения: SiO_2 , $CaCO_3$, TiO_2 . Показано, что увеличение концентрации данных модификаторов с 1 до 4 мас. % способствует лучшему уплотнению

материала и получению более плотной керамики, на рисунке 20 (а-в) приведены кривые усадки для различных составов.

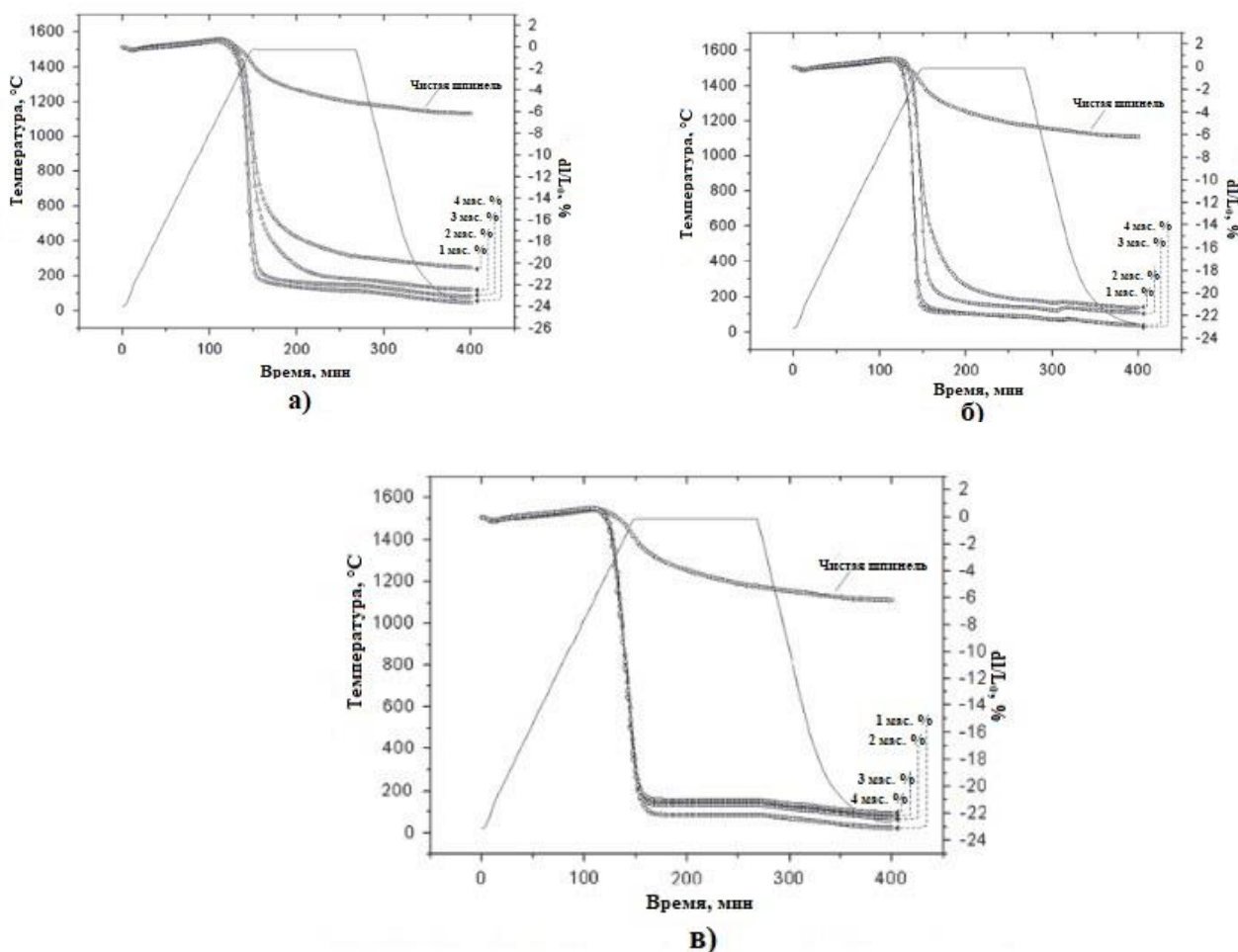


Рисунок 20 – Дилатометрические кривые усадки образцов чистой шпинели и шпинели с добавками: а) SiO₂, б) CaCO₃, в) TiO₂ [54].

При применении вышепредложенных добавок действительно возможно получение плотной керамики, однако не стоит вопрос и создании прозрачного материала.

К примеру, добавление оксида кальция заметно увеличило скорость спекания. Добавка всего лишь 0,1 мас. % CaO позволила добиться значительного уплотнения, максимальные же значения плотности были получены при 0,5-1,0 мас. %. Количество добавки, превышающее 1,5 мас. % оказало негативное воздействие на процесс спекания. Спекание в вакууме позволило добиться плотности от 99,7 до ~ 100 % от теоретической, когда

использовались оптимальные количества CaO и температура составляла от 1800 до 1900 °С. Для концентраций CaO 0,5 и 1,0 мас. % пористость была практически устранена, а образцы тем не менее были лишь полупрозрачными [55].

TiO_2 при охлаждении кристаллизуется на границах зерен, а SiO_2 , CaCO_3 образуют стеклофазу [56], что не позволяет получать изделия с высоким светопропусканием.

Для создания прозрачного керамического материала в случае применения вспомогательных веществ используемая добавка не должна образовывать иные фазы в материале, помимо фазы шпинели, либо полностью растворяться в кристаллической решетке шпинели, таким образом образуя монофазное соединение.

Ввиду этого на настоящий момент для добавок, активно применяемых при создании прозрачной керамики, по механизму их действия можно предложить также следующую классификацию:

- 1) добавки, образующие соединения с основным оксидом;
- 2) добавки, испаряющиеся в процессе спекания.

Следует отметить, что механизм действия последних не является однозначным. Многочисленные исследования показывают, что некоторые добавки такого типа не просто испаряются в процессе спекания, а предварительно образуют химическое соединение с основным оксидом, которое в последствии разлагается, и только после этого добавка испаряется, поэтому такой механизм можно назвать комбинированным. Этот процесс будет рассмотрен далее.

Кроме того, одним из основных параметров служит способ введения добавок, определяющий распределение их в шихте, дополнительное измельчение и активацию.

1.5.1 Добавки, образующие твердые растворы

Положительное влияние на спекание прозрачных материалов этого вида добавок основано на их способности обеспечивать в кристаллической решетке основного соединения сложноподвижное состояние, возникновение дефектов в виде вакансий, что облегчает процесс диффузии и способствует лучшему уплотнению и возможности получения беспористых изделий, а также снизить температуру спекания керамики.

При использовании такого типа добавок обязательным является их полное растворение в кристаллической решетке основной фазы без образования нового химического вещества с компонентами системы. Поэтому необходимо выбирать такие добавки, которые при введении образуют твердый раствор замещения или внедрения. В связи с этим к этим добавкам предъявляются следующие требования:

- близкие параметры решетки добавки и основного оксида;
- разница размеров ионов компонентов не более, чем на 15 %;
- совпадающие валентности катионов добавки и основного компонента;
- близкие значения электроотрицательностей.

Выявлено, что для оксидов с кубической кристаллической решеткой, к которым и относится алюмомагнетитовая шпинель, степень роста кристаллов зависит от знака изменения параметра решетки основного оксида. Если параметр решетки при введении добавки уменьшается, то размер кристаллов понижается по сравнению с чистым оксидом, а при увеличении параметра происходит значительный рост кристаллов [57].

При термообработке добавки данного вида могут образовывать как твердые растворы замещения, так и внедрения. Замещение в свою очередь может быть изовалентным и гетеровалентным.

При использовании добавки, реализующей одновременно изовалентное и неизовалентное замещение при образовании твердого раствора, возможно получение практически беспористой керамики с высокой прочностью [44].

Эффективными спекающими добавками при получении высокопрозрачной шпинельной керамики могут быть оксиды галлия, скандия или редкоземельных элементов, которые образуют твердые растворы с оксидами алюминия и магния. Введение добавок позволяет образовываться твердым растворам в обеих подрешетках шпинели с возникновением вакансий, это обеспечивает спекание шпинели практически до теоретической плотности. Прозрачность керамики из шпинели в таком случае может достигать 85 % в видимой области спектра [2].

Однако, несмотря на высокую эффективность, добавки редкоземельных элементов имеют большой недостаток, а именно значительную стоимость, которая для некоторых веществ может достигать нескольких тысяч долларов за грамм, что делает производство керамики из шпинели еще более дорогостоящим, несмотря на некоторое снижение температуры спекания. Поэтому актуальным является вопрос подбора более дешевых аналогов, не уступающих при этом по свойствам дорогостоящим редкоземельным элементам.

Основываясь на анализе свойств алюомагниево-шпинели и оксидов различных металлов, часто используемых в качестве добавок, образующих твердые растворы, можно обосновать целесообразность применения в качестве активатора спекания при создании прозрачной керамики уплотняющей добавки оксида галлия. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ показана на рисунке 21.

Авторами исследования [58] изучены равновесия в системе $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ (рисунок 22).

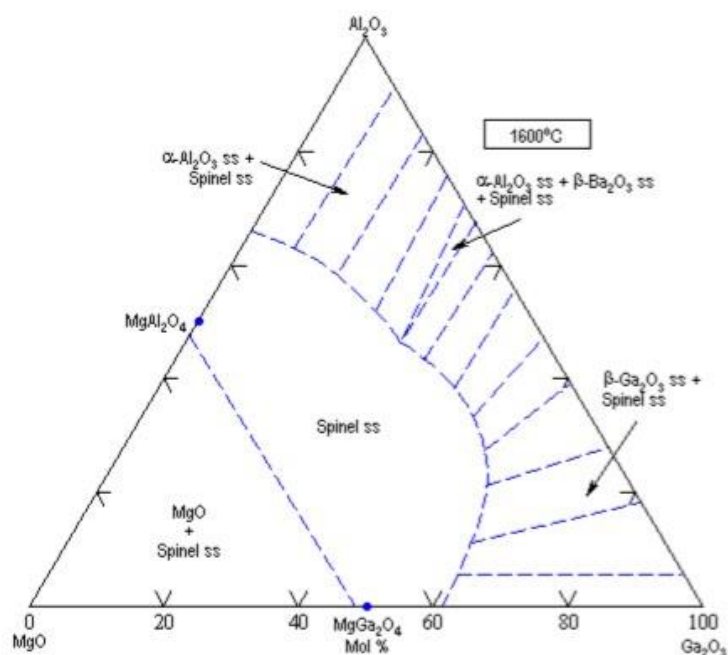


Рисунок 21 – Диаграмма состояния трехкомпонентной системы MgO - Al₂O₃ - Ga₂O₃ [58]

Поскольку алюмомагниева шпинель содержит катионы разной валентности, добавка Ga₂O₃ будет способствовать как гетеровалентному (с катионами магния), так и изовалентному (с катионами алюминия) замещению. Согласно работе [59] ионные радиусы катионов составляют: Al³⁺ - 0,062 нм; Mg²⁺ - 0,086 нм; Ga³⁺ - 0,076 нм. Так как ионный радиус галлия меньше ионного радиуса магния, это что может привести к созданию дефектов внедрения в кристаллической решетке алюмомагниева шпинели.

Обобщая, можно сделать выводы об основных требованиях при выборе спекающих добавок, образующих твердый раствор:

- катион основного оксида и катион оксида добавки должны иметь большую разницу в размерах ионных ионов;
- если добавка образует неизовалентный твердый раствор, то её содержание должно быть в пределах 0,1-5,0 %;
- если изовалентный твердый раствор, то 15-30 %;
- при введении комбинированных добавок необходимо, чтобы оксиды добавок не образовывали между собой соединений.

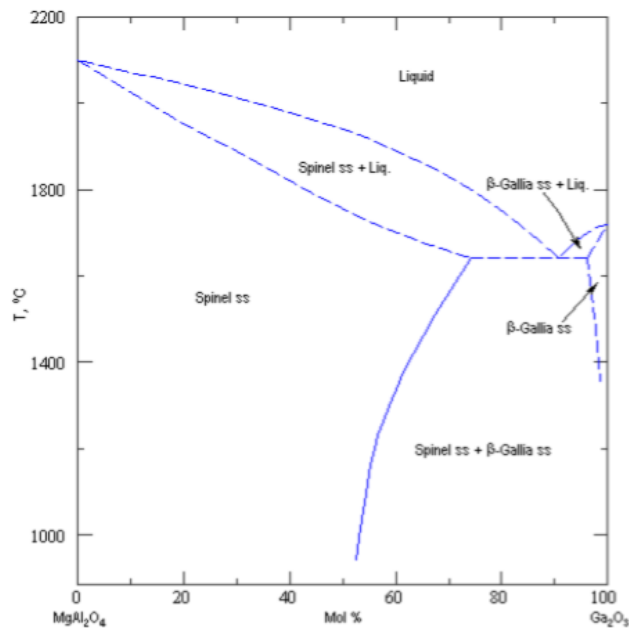


Рисунок 22 – Фазовая диаграмма системы MgAl_2O_4 - Ga_2O_3 [58].

Оксид галлия сложно использовать, так как он неустойчив при низких температурах и его довольно сложно обжигать в вакууме в связи с возможным переходом в двухвалентный галлий с резким снижением температуры плавления. Тем не менее оксид галлия остается перспективным активатором спекания прозрачной керамики, поэтому его условия его применения являются предметом дальнейших исследований.

1.5.2. Добавки испаряющегося механизма действия

Основной уклон при использовании испаряющихся добавок делается на образование ими на начальных стадиях спекания расплава, позволяющего инициировать прохождение процесса по жидкофазному механизму, и улетучивание при более высоких температурах, обеспечивая дальнейшее твердофазное спекание.

Описанные процессы строго не разграничены во времени. Поэтому в большинстве случаев графически кинетика уплотнения при наличии жидкой фазы выглядит так, как это показано на рисунке 23. Весьма важная особенность кинетики спекания с участием жидкой фазы заключается в том, что при малой исходной пористости прессовки и значительном количестве жидкой фазы легко образуются замкнутые поры, давление газа в которых тормозит усадку, а иногда и приводит к смене усадки «ростом» [60].

Применение модификаторов, образующих жидкую фазу, позволяет снизить температуру спекания на 300 – 400 °С, что делает применение подобных соединений крайне привлекательным с точки зрения энергоэффективности технологии.

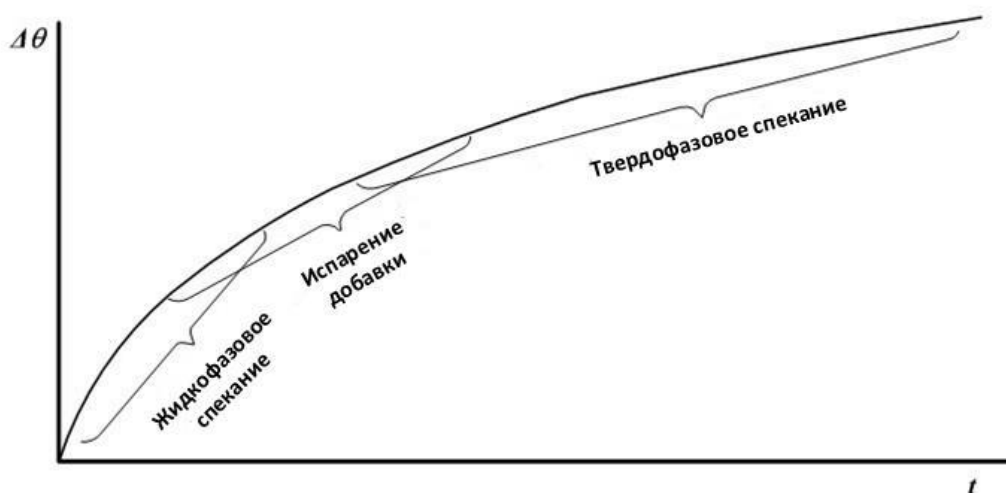


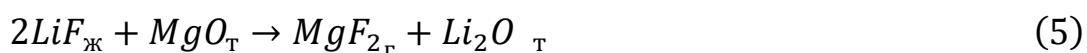
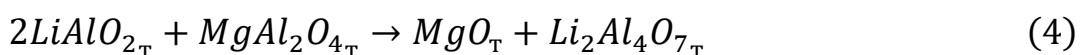
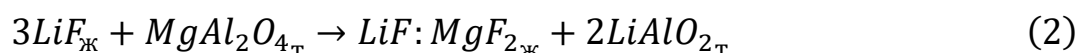
Рисунок 23 – Кинетическая кривая усадки при наличии жидкой фазы.

Как было сказано выше, действие добавок этого типа не совсем однозначно. Несмотря на большое количество исследований, посвященных некоторым таким соединениям при синтезе керамики из алюмомагниево-шпинели, все же еще остаются вопросы, касающиеся того, каким именно образом осуществляется уплотнение керамики при их применении.

Фторид лития

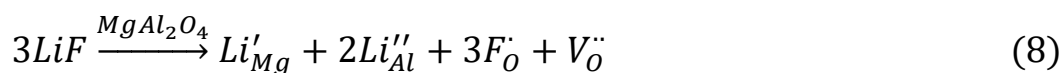
Использование фтористого лития для получения прозрачной керамики на основе алюмомагниево-шпинели достаточно широко освещено в литературе.

Предлагается большое количество схем прохождения процесса спекания с участием этого компонента, обобщая которые можно выделить следующие уравнения реакции, описывающие механизм действия добавки [51, 61, 62]:



Температура плавления LiF составляет 845 °С [63]. В таком случае можно говорить, что при термообработке образуется расплав. LiF образует низкотемпературную эвтектику и смачивает шпинель, вероятно, помогая в перегруппировке частиц и инициирует прохождение спекания по жидкофазному механизму [64, 65].

Кроме того, в работе [66] было показано, что в ходе реакций (2)-(7) LiF вступает со шпинелью в реакцию дефектообразования по схеме:

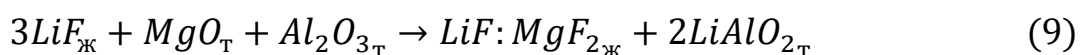


В результате этого происходит образование вакансий по кислороду, что свою очередь способствует интенсификации диффузионного массопереноса в объеме материала, и, как следствие, ускоряет спекание и позволяет получать более высокую плотность изделия [61, 67-69], а также снижает энергию активации процесса, что приводит к снижению температуры спекания.

Положительное влияние применение LiF состоит также в том, что эта добавка не позволяет улетучиваться большому количеству оксида магния и нарушению стехиометрии в шпинели. По данным автора работы [70] в ходе температурной обработки керамики из алюмомагниевого шпинели возможно незначительное испарение MgO. Выход оксида магния из решетки приводит также к образованию микропор, которые не полностью залечиваются при спекании, что приводит к образованию остаточной пористости и непрозрачности керамики [16]. Добавка LiF в этом случае позволяет «улавливать» оксид магния (уравнение (5)) и возвращать в кристаллическую решетку шпинели, тем самым сохранять стехиометричный состав соединения.

Ряд исследований показывает негативное воздействие добавки фторида лития. LiF реагирует со шпинелью при более высокой температуре с образованием LiAlO_2 и MgF_2 , оставляя области, обогащенные MgO, в матрице, этот процесс может ухудшить прозрачность материала [71, 72].

При использовании фторида лития применимы несколько способов его введения в шихту. Приведенные выше реакции описывают способ введения LiF в уже синтезированную шпинель. Возможно также смешивание добавки с оксидами магния и алюминия до синтеза порошка АМШ [51], в таком случае начальную стадию можно описать следующим образом:



В данном исследовании показано положительное влияние добавки фторида лития, а именно способность LiF ускорять шпинелеобразование.

Применение фторида лития рассмотрено многими исследователями.

Прозрачную керамику из алюмомагнезиальной шпинели получали, используя 1 мас. % LiF горячим прессованием при температуре до 1550 °С в течение 2 ч. Образцы имели отличный видимый коэффициент пропускания порядка 85 % [73].

В исследовании [74] получена керамика с добавкой LiF, светопропускание которой составило 70-72 % (рисунок 24).

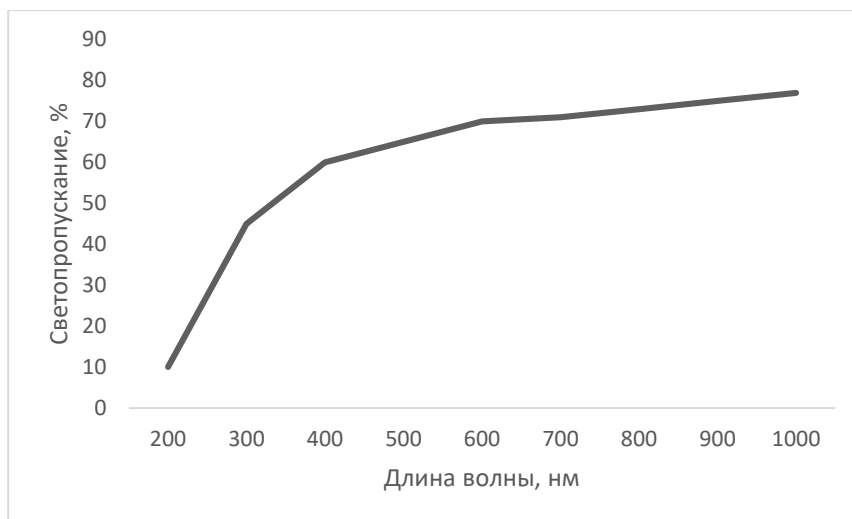


Рисунок 24 – Зависимость светопропускания от длины падающего света [74].

Образцы прозрачной керамики, полученной при использовании спекающей добавки фторида лития и без добавки представлены на рисунке 25.

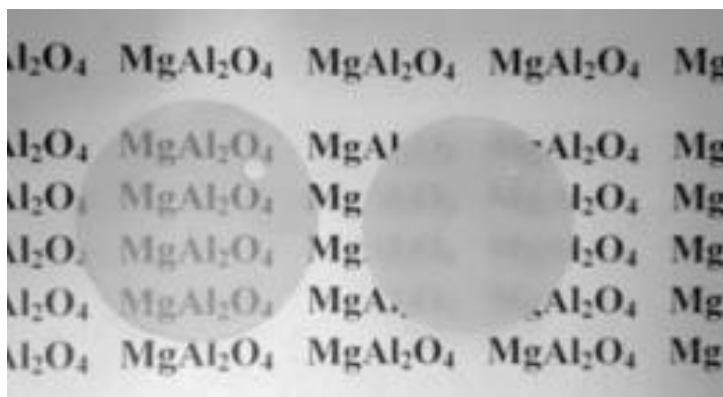


Рисунок 25 – Образец прозрачной керамики, полученный при использовании спекающей добавки LiF (слева) и без спекающей добавки (справа) [74]

Добавка LiF в количествах 0,5-3,0 мас. % способствует получению керамики с пористостью, близкой к нулевой. В то же время присутствие LiF приводит к интенсивному росту кристаллов шпинели в процессе спекания, что обуславливает умеренные величины микротвердости и прочности на изгиб и негативно сказывается на светопропускании [75].

При синтезе алюмомагниевой шпинели частой проблемой служит получение строго стехиометричного состава. В таком случае добавка LiF может также оказать положительное воздействие. Так, с отклонением от стехиометрии с оксидом магния и алюминия синтезирована шпинель состава $MgO \cdot nAl_2O_3$ ($n = 1-1,03$). Из такого порошка с добавкой 4,2 мас. % LiF была получена прозрачная керамика (рисунок 26) [62].

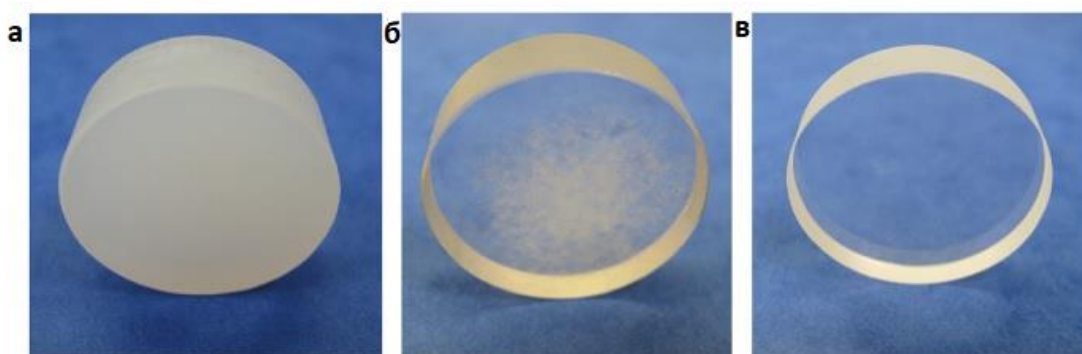


Рисунок 26 – Керамические диски из алюмомагниевой шпинели состава $MgO \cdot nAl_2O_3$ при:
а) $n=1$, дисперсный Al_2O_3 ; б) $n=1,03$, дисперсный Al_2O_3 ; в) $n=1,03$, грубый Al_2O_3 , $n=1,03$ [62].

Концентрация фторида лития, как правило находится в диапазоне 1-4 мас. %. На рисунке 27 показана керамика с добавкой лития фторида 3 мас. % [63], также отмечено, что добавка способствует улучшению кристалличности и образованию кристаллов правильной формы (рисунок 28).

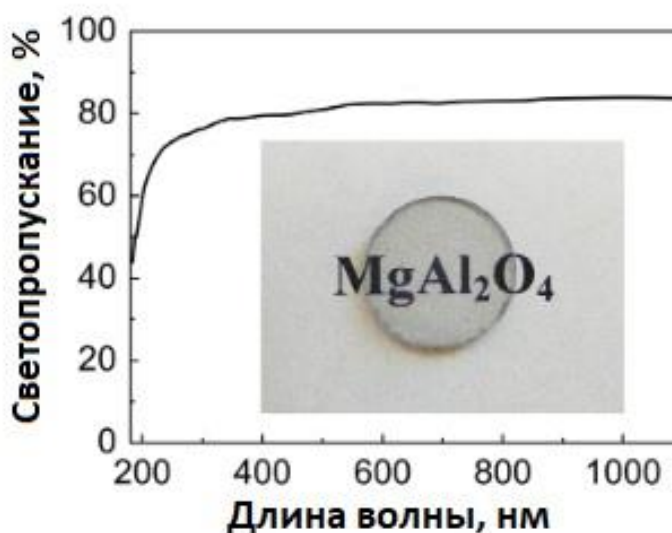


Рисунок 27 – Образец керамики из АМШ с добавкой 3 мас. % LiF [63].

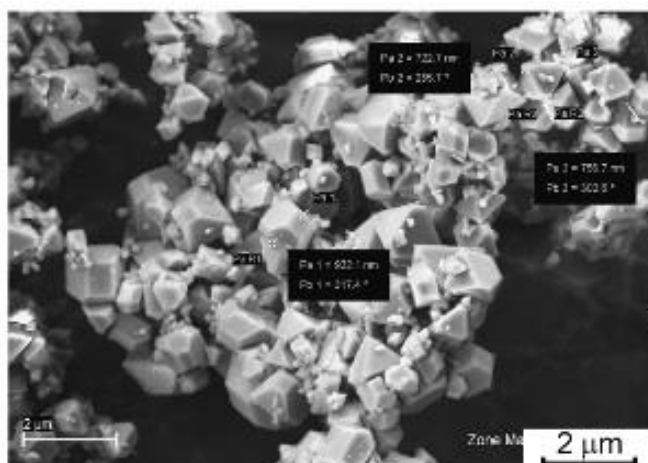


Рисунок 28 – Микроструктура керамики из АМШ с добавкой 3 мас. % LiF [63].

Влияние фторида лития на микроструктурное развитие шпинели является сложным. Очевидно, могут наблюдаться противоречивые эффекты: присутствие LiF может привести к образованию как крупнозернистой, так и мелкозернистой структуры.

Полное испарение LiF происходит при 1220 °C [61]. Таким образом эта добавка работает на начальных стадиях уплотнения и не обнаруживается как вторая фаза в материале после спекания [62].

Подытожив, можно сказать, что добавка фторида лития позволяет получать плотные прозрачные материалы. С другой стороны, возможно

также, что в ходе спекания LiAlO_2 осаждается и в дальнейшем не переходит в шпинель, что способствует образованию непрозрачных областей. Действие этой добавки является сложным, и на настоящее момент изучено не до конца.

Оксид бора

В сравнении с фторидом лития оксид бора не является столь распространенной спекающей добавкой в области получения прозрачной шпинельной керамики. Механизм его действия изучен не полностью. Оксид бора плавится при температуре порядка 470-490 °С и, вероятно, также, как и фторид лития, активизирует процесс жидкофазного спекания.

В случае нарушения в алюмомагниево шпинели стехиометрии, и появлении избытка по одному из оксидов возможно образование соединений оксида бора с оксидами алюминия и магния (рисунок 29) [12].

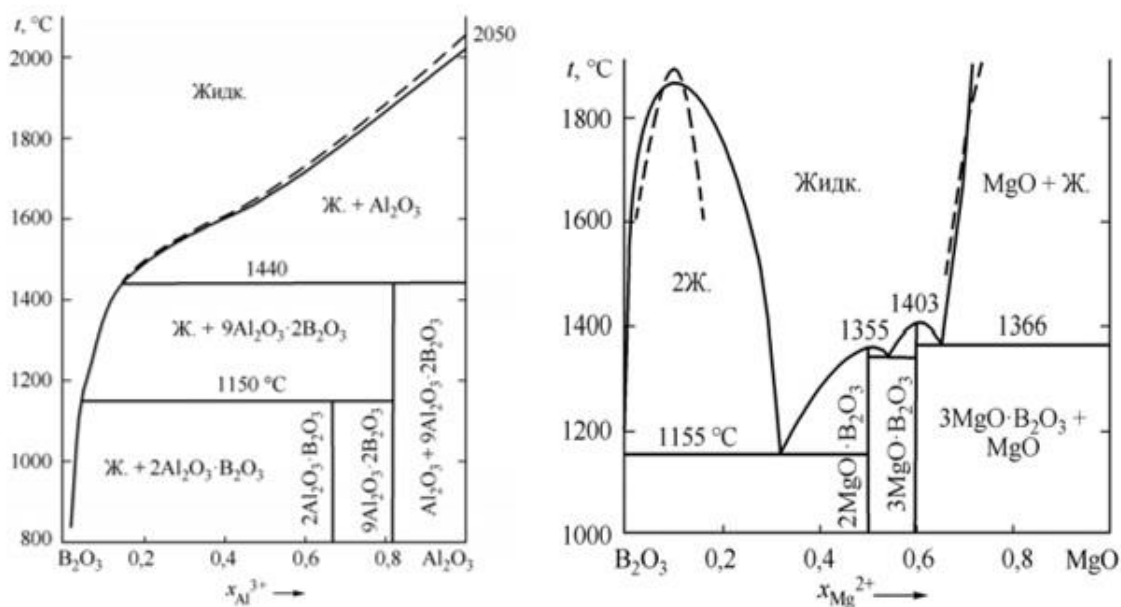


Рисунок 29 – Диаграммы состояния систем B_2O_3 - MgO (справа) и B_2O_3 - Al_2O_3 (слева) [12].

Стабильными фазами в системе $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ являются MgB_4O_7 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [72]. При повышении температуры более 1403°C в этой системе образуется расплав, и становится возможным улетучивание оксида бора.

В системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ выявлено одно тройное соединение – сингалит (рисунок 30)

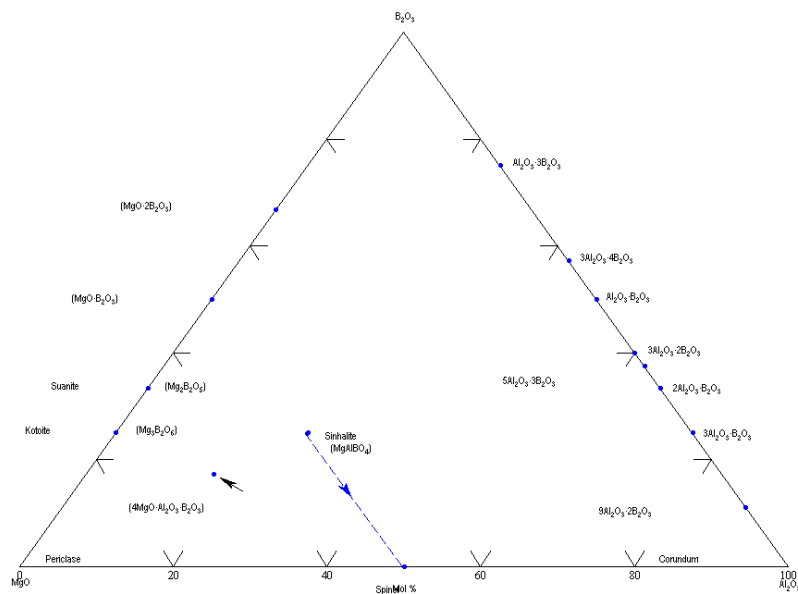


Рисунок 30 – Диаграммы состояния системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [76].

Сингалит является единственной ранее известной трехкомпонентной фазой в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Эксперименты по синтезу сингалита проводились в интервале температур $400\text{-}1050^\circ\text{C}$ и в диапазоне давлений 3-20 кбар с продолжительностью от 24 до 502 часов из смеси $2\text{MgO:Al}_2\text{O}_3$ с добавлением H_3BO_3 . Было отмечено, что замещение Al^{+3} на B^{+3} не наблюдается [77, 78].

По данным на настоящий момент непосредственно со шпинелью оксид бора соединений не образует.

Несмотря на сложность описания механизма работы оксида бора как уплотняющей добавки для алюмомагнезиальной шпинели, он успешно

используется исследователями для получения прозрачной керамики из АМШ.

Так, авторами [79, 80] было обнаружено, что добавление небольшого количества оксида бора B_2O_3 (0,05-0,5 мас. %) способствовало более эффективному спеканию порошка $MgAl_2O_4$, обработанного с применением метода горячего изостатического прессования. Результаты эксперимента показали, что введение в шихту оксида бора не только позволяет снизить температуру спекания порошка-прекурсора, но также подавляет рост зерен керамики, что важно для обеспечения высокой прозрачности. Оптимальная концентрация B_2O_3 составила 0,15 мас. %, при этом удалось достичь высокого оптического пропускания 80 % при толщине образца 1 мм (рисунок 31).

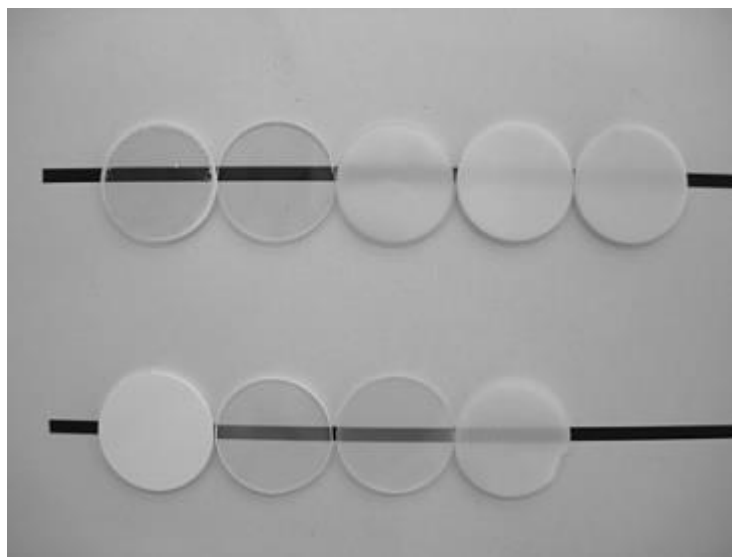


Рисунок 31 – Образцы прозрачной керамики из шпинели с 0,08 и 0,15 мас. % B_2O_3 :
Верхние: 0,15 мас. % B_2O_3 , температуры обжига – 1275, 1300, 1325, 1350, 1400 °С.
Нижние: 0,08 мас.% B_2O_3 , температуры обжига – 1350, 1375, 1400, 1450 °С [79].

В работе [81] изучали получение прозрачной керамики без применения добавки и с добавкой 0,15 мас. % B_2O_3 методом искрового плазменного спекания при температурах 1250-1350 °С. Результаты эксперимента показали, что без применения добавки светопропускание в видимой области

спектра не превышало 60 %, а образцы со спекающей добавкой имели светопропускание выше 70 % в видимом диапазоне спектра.

Следует отметить, что способ введения оксида бора в порошок шпинели оказывает значительное влияние на размер зерна керамики. Так, при использовании раствора борной кислоты и удалении порошка из раствора до сушки наблюдается интенсивный рост зерна [82, 83], в то время как сушка и спекание порошка, не отделенного от раствора, позволяет получать мелкокристаллическую структуру [79]. Обработка порошка шпинели борной кислотой способствует значительному росту кристаллов в сравнении с добавкой фторида лития и чистой шпинелью (рисунок 32) [82].

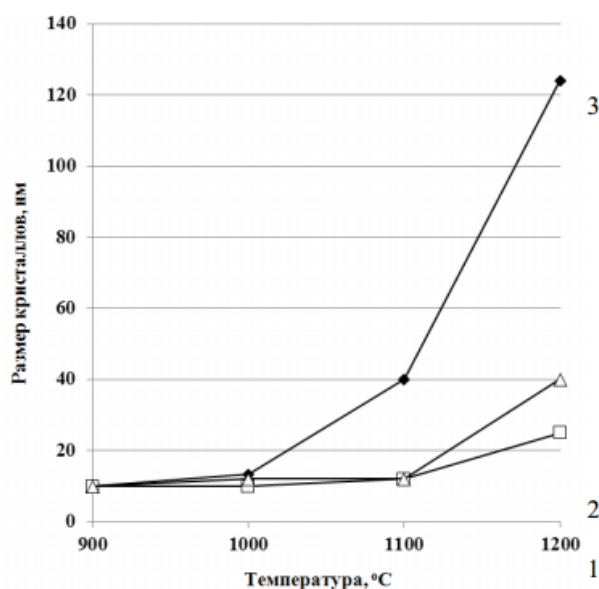


Рисунок 32 – Влияние температуры на размер кристаллов для различных порошков: 1 – порошок шпинели, 2 – порошок с добавкой фторида лития (1 мас. %), 3 – порошок с добавкой борной кислоты [82].

Кроме вида введения оксида бора в шихту (в виде борного ангидрида или борной кислоты), варьируется также стадия введения, а именно порошок оксида бора можно вводить в прекурсор шпинели до ее синтеза. В таком случае отмечается положительное влияние B_2O_3 .

В рамках исследования авторы рассматривали влияние добавки борного ангидрида на шпинелеобразование. Они предположили, что добавка

оксида бора образует расплав, который растворяет оксид магния и смачивает зерна оксида алюминия, что способствует ускорению диффузии ионов Mg^{2+} . Это способствовало увеличению степени образования шпинели и снижению температуры синтеза. Позже, предположения подтвердились экспериментально в работе [84].

Выводы по литературному обзору

1. Прозрачная керамика из алюмомагниево-шпинели является перспективным материалом для разработки новых изделий броневое назначения ввиду своих высоких физико-механических и оптических характеристик. По данным показателям шпинель опережает аналогичные материалы, такие как ALON и оксид алюминия, уступая им лишь в высокой стоимости получения существующими способами.

2. Важным технологическим переделом производства керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели является предварительный синтез порошков. Среди большого количества методов синтеза дисперсных керамических порошков предпочтение отдается наиболее воспроизводимым и низкотемпературным методам. К таким методам можно отнести соосаждение из растворов солей и термический синтез из солей и гидроксидов.

3. Актуальным вопросом при получении прозрачной керамики с точки зрения энергоэффективности процесса и удешевления технологии является снижение температуры спекания. Этого можно добиться использованием специальных спекающих добавок. Интерес в области синтеза керамики из алюмомагниево-шпинели представляют такие добавки, как оксид галлия, фторид лития и оксид бора.

4. В литературе показано, что добавка Ga_2O_3 способствует уплотнению керамики из АМШ путем образования твердого раствора в обеих подрешетках шпинели.

5. Добавки LiF и B_2O_3 являются эффективными активаторами процесса спекания, образуя при невысоких температурах жидкую фазу и инициируя жидкофазный механизм спекания, а затем испаряются из материала, тем самым не образуя вторых фаз, что благоприятно сказывается на прозрачности керамики.

6. Механизм действия спекающих добавок в шпинели неоднозначен и в настоящее время не изучен полностью, поэтому исследование влияния данных добавок является актуальным.

7. Спекание в вакууме без приложения давления является более выгодным ввиду более простого аппаратного оформления по сравнению с процессами горячего прессования и горячего изостатического прессования. Кроме того, позволяет варьировать геометрические размеры и форму изделий в более широком диапазоне.

2. Цели, задачи, направления исследования

Цель исследования заключается в выявлении закономерностей уплотнения керамики на основе алюмомагниевой шпинели при спекании в вакууме путем применения спекающих добавок различного механизма действия: испаряющаяся добавка оксид бора B_2O_3 , образующий твердый раствор со шпинелью оксид галлия Ga_2O_3 , добавка комбинированного действия фторид лития LiF .

Выбор данных добавок обусловлен:

1) Для B_2O_3 – способностью при низких температурах образовывать расплав, обеспечивая спекание по жидкофазному механизму. При этом оксид бора не вступает в реакцию с алюмомагниевой шпинелью, при повышении температуры испаряется, не образуя второй фазы, таким образом не ухудшая светопропускание получаемой керамики;

2) Для Ga_2O_3 – способностью увеличивать количество дефектов кристаллической решетки шпинели путем образования твердых растворов замещения и внедрения в решетке $MgAl_2O_4$, что благоприятно сказывается на спекании керамики из АМШ;

3) Для LiF – способностью как образовывать жидкую фазу, так и дефекты решетки, и впоследствии испаряться в ходе спекания.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи исследования:

1) Разработка технологии синтеза порошков алюмомагниевой шпинели стехиометрического состава методами обратного совместного осаждения и термического синтеза из солей и гидроксидов магния и алюминия;

2) Исследование влияния различных способов введения уплотняющих добавок в шихту на структуру и свойства получаемой керамики;

3) Изучение влияния концентрации спекающих добавок на фазовый состав, структуру и свойства получаемой керамики;

4) Установление влияния режимов термической обработки заготовок в вакууме на структуру и свойства керамики из алюмомагниево-шпинели;

5) Выявление параметров, оказывающих влияние на светопропускание керамики на основе АМШ со спекающими добавками.

В качестве исходных были использованы материалы, представленные в таблице 3.

Таблица 3 - Характеристики исходных материалов

Наименование материала	Химическая формула	Марка	Нормативный документ
Алюминий азотнокислый	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Ч	ГОСТ 3757-75
Магний азотнокислый	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ч	ГОСТ 11088-75
Основной карбонат магния	$m\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ч	ГОСТ 6419-78
Аммиак водный	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	А	ГОСТ 9-92
Борный ангидрид	B_2O_3	Л12	ТУ 113-07-012-90
Фторид лития	LiF	Л12	ТУ 6-09-3529-84
Галлий азотнокислый	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	ОСЧ	ТУ 6-09-4733-79
Ацетон технический	CH_3COCH_3	ОСЧ	ГОСТ 2768-84
Спирт этиловый технический	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	А	ГОСТ 17299-78
Парафин	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	П-2	ГОСТ 23683-89
Углерод четыреххлористый	CCl_4	ХЧ	ГОСТ 20288-74

Соли металлов и борный ангидрид применяли в качестве исходных компонентов для синтеза алюмомагниево-шпинели и в качестве уплотняющих добавок, водный раствор аммиака – осадитель, ацетон и этиловый спирт – среда для измельчения и смешивания порошков.

Для получения полуфабрикатов необходимо ввести в состав пресс-порошка временную технологическую связку, в качестве которой выбран парафин. Он придает исходным веществам формовочные свойства и в процессе обжига полностью удаляется. Для растворения парафина применяли четыреххлористый углерод.

2.1. Методы исследования

2.1.1. Определение потерь при прокаливании (ППП)

Испытания проводились согласно ГОСТ 3594.15-93.

Навеску массой 1 г взвешивали в фарфоровом тигле, прокаленном при температуре (1000 ± 50) °С до постоянной массы. Тигель с навеской помещали в муфельную печь, нагретую до температуры не выше 400 °С, постепенно нагревали до температуры (1000 ± 50) °С и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Затем охлаждали в эксикаторе и взвешивали. Прокаливание повторяли по 10 мин до достижения постоянной массы. Испытание проводится на двух навесках. Потери при прокаливании (в %) рассчитывают с точностью до 0,1 или 0,02 % по формуле (10):

$$\text{ППП} = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100\%, \quad (10)$$

где m_1 - масса тигля с навеской до прокаливании, г; m_2 - масса тигля с навеской после прокаливании, г; m - масса навески, г.

2.1.2. Методика определения средней плотности и открытой пористости.

Определение проводят методом насыщения керамического тела жидкостью и последующего гидростатического взвешивания. Обожженные образцы обычно пропитывают водой, необожженные – керосином [85].

Специально изготовленные образцы объемом 50-200 см³ без трещин и острых углов с сохранением наружной корочки очищают щеткой или сжатым воздухом от пыли, высушивают до постоянной массы и хранят в эксикаторе.

Образцы в количестве не менее трех взвешивают с точностью до 0,01 г и насыщают жидкостью кипячением либо вакуумированием.

Кипятят в течение 2-3 ч на решетчатых подставках в сосуде, который заливают водой так, чтобы уровень воды перекрывал на 2-3 см поверхность

образцов. В ходе кипячения воду доливают до указанного уровня. Затем образцы охлаждают до комнатной температуры, ускоряя процесс доливанием холодной воды.

Для определения плотности и пористости необходимо взвесить образцы, сухие и насыщенные жидкостью, последние – в погруженном в жидкость состоянии, для чего используют специальные весы (рисунок 33).

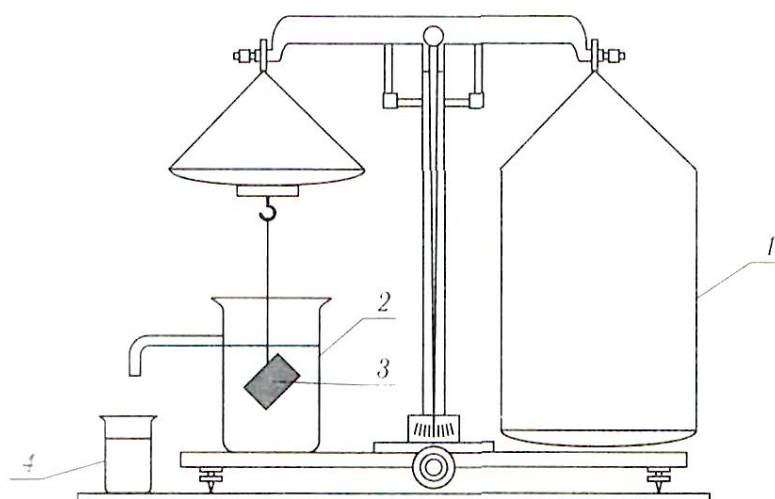


Рисунок 33 – Весы для гидростатического взвешивания образцов при определении водопоглощения и открытой пористости: 1 – весы; 2 – стакан с жидкостью; 3 – образец; 4 – стакан

Расчет открытой пористости Π_0 (%) и средней (кажущейся) плотности ρ_k (г/см³) производят по формулам (11) и (12):

$$\Pi_0 = \frac{(m_1 - m_0)}{(m_1 - m_2)} \cdot 100; \quad (11)$$

$$\rho_k = \frac{m_1 \cdot \rho_{ж}}{(m_1 - m_2)}, \quad (12)$$

где m_0 , m_1 , m_2 – соответственно масса образцов сухого, насыщенного жидкостью и погруженного в жидкость; $\rho_{ж}$ – плотность использованной жидкости.

2.1.3. Дифференциальный термический анализ

Почти во всех современных термоаналитических приборах предусмотрен узел дифференциального термического анализа (ДТА), позволяющий качественно и количественно определить изменение характеристической энтальпии (теплосодержания) вещества.

Регистрация изменения теплосодержания с помощью «простой» или дифференциальной термопары. В этом методе одним и тем же способом нагревают исследуемое вещество и эталон, который не должен претерпевать никаких превращений. Изменение температуры обеих проб измеряется, и их разность регистрируется в виде функции температуры.

При одинаковой температуре горячих спаев в термопарах возникает электродвижущая сила, которая взаимно компенсируется в дифференциальной термопаре, не вызывая отклонения стрелки гальванометра или каретки потенциометра. Если горячие спаи имеют различную температуру, то в цепи возникает нескомпенсированный термоток. По мере начала процесса в анализируемом веществе температура повышается или понижается по сравнению с эталонным. На дифференциальной кривой появляется температурный пик. Принято, что при эндотермических процессах дифференциальная кривая отклоняется от нулевой линии вниз, а при экзотермических – вверх.

Принципиальная схема установки для дифференциально-термического анализа приведена на рисунке 34.

При термическом анализе используют образцы массой от 50-300 мг до 10-12 г. Анализируемые вещества по возможности должны быть близки по размеру, а плотность упаковки в тигель однородна.

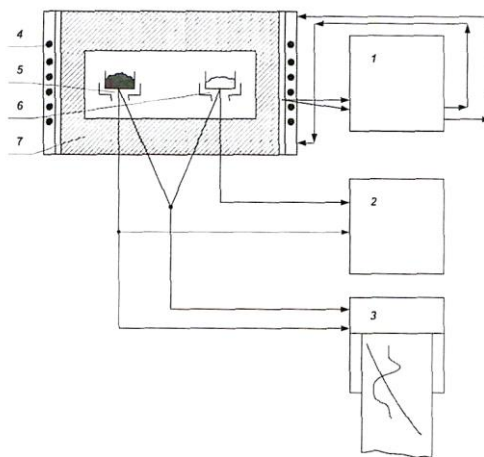


Рисунок 34 – Схема установки для проведения ДТА: 1 – программный регулятор; 2 – усилитель ЭДС; 3 – самописец; 4 – нагреватель; 5 – эталонный образец; 6 – образец.

При проведении ДТА необходимо предусматривать следующее:

- Термопары должны по возможности чаще градуироваться, используя при этом в качестве эталона стандартную термопару или вещество с известными температурами превращений;
- Спаи холодных концов термопар необходимо помещать в условия с постоянной температурой;
- Горячие спаи термопар должны находиться или в веществе, или хорошо с ним контактировать;
- Использовать термопары с максимальной чувствительностью, не взаимодействующие в процессе нагревания с анализируемым веществом;
- Во избежание коррозии атмосфера в печи (воздух, инертный газ и др.) не должна взаимодействовать с термопарой;
- Скорость нагревания образца должна быть такой, чтобы можно было зафиксировать максимальное число термоэффектов.

Дифференциальный термический анализ проводился на установке Q-1500D, системы Paulig-Paulig-Erdey. Количественная обработка производилась в программе «ЭКОХРОМ».

2.1.4. Сканирующая электронная микроскопия

Растровый (сканирующий) электронный микроскоп (СЭМ) – прибор, позволяющий получать изображения поверхности образца с большим разрешением, а ряд дополнительных методов – информацию о химическом составе приповерхностных слоев.

Исследуемый образец в условиях высокого вакуума сканируется сфокусированным электронным пучком средних энергий. В зависимости от механизма регистрации сигнала различают несколько режимов работы сканирующего электронного микроскопа: режим отраженных электронов, режим вторичных электронов, режим катодolumинесценции и др. Разработанные методики позволяют исследовать не только свойства поверхности образца, но и получать и визуализировать информацию о свойствах подповерхностных структур (рисунок 35).



Рисунок 35 – Принципиальная схема растрового сканирующего микроскопа.

Для проведения исследования образцы должны быть электропроводящими. Для обеспечения их хорошего электрического контакта с предметным столиком и для фиксации образцов при наклоне стола используют специальные токопроводящие клеи. При исследовании не проводящих ток материалов – диэлектриков на их поверхность наносится напылением тонкая пленка электропроводников – золото, графит и т. д. Перед испытанием образцы должны быть тщательно очищены, чтобы не образовывались газообразные продукты, затрудняющие получение требуемого вакуума при откачке микроскопа и загрязняющие его колонну. Рекомендуются проводить очистку образцов в различных растворителях с использованием ультразвука. При проведении топографических исследований нельзя допускать окисления поверхностей излома.

Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA III XMU при следующих условиях: среда – высокий вакуум, ускоряющее напряжение 25 кВ, время накопления спектра – 60 с, детектор вторичных электронов, рабочее расстояние – 15 мм.

2.1.5. Рентгеноспектральный анализ

Рентгеновское излучение может быть использовано для качественного и количественного анализа химического состава исследуемого вещества. Замечательным свойством рентгеновского характеристического излучения является явно выраженная зависимость энергий соответствующих линий рентгеновских переходов от порядкового номера элемента Z . Согласно закону Мозли длина волны рентгеновской линии обратно пропорциональна квадрату атомного номера элемента. Закон Мозли лежит в основе качественного РСА, так как позволяет установить однозначную связь между измеренными длинами волн характеристического рентгеновского спектра и его атомным номером. Иными словами, качественный РСА состава образца заключается

в идентификации линий, испускаемых образцом, и определение по этим линиям элементов, входящих в его состав.

В прободержатель можно поместить твердый образец с плоской, лучше полированной поверхностью размером не больше круга диаметром 40 мм. При этом анализироваться будет поверхность круга диаметром 34, 28, 18 или 8 мм. Толщина образца может достигать 30 мм. Минимальная толщина не ограничена, поскольку разработаны методические приемы анализа тонких пленок толщиной в единицы нанометров. Количественный анализ выполняется с воспроизводимостью не хуже 3-5 % от содержания.

Анализ выполнялся на рентгенофлуоресцентном анализаторе «Orbis PC» фирмы «EDAX», оснащенном рентгеновской трубкой с родиевым (Rh) анодом, поликапиллярной рентгеновской линзой и сменными коллиматорами, фильтрами первичного рентгеновского излучения из алюминия разной толщины (Al), титана (Ti), родия (Rh) и ниобия (Nb), а также SDD-детектором рентгеновского излучения, позволяющим определять элементы в диапазоне от натрия до урана включительно.

Условия проведения анализа: диаметр рабочей зоны облучения – 2 мм, напряжение на трубке – 50 кВ, ток – 600 мкА, фильтр первичного излучения - ниобий (Nb) толщиной 127 мкм, время накопления спектра – 200 с, среда анализа – воздух.

2.1.6 Рентгенофазовый анализ

Задача качественного рентгенофазового анализа – определение природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое индивидуальное соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью. В настоящее время имеются достоверные рентгенографические данные о большом числе известных кристаллических соединений.

Сущность качественного рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей I линий с эталонными рентгенограммами.

Под расшифровкой рентгенограмм в простейшем случае понимается определение углов отражения θ и межплоскостных расстояний d , соответствующих дифракционным максимумам, и оценка их относительной интенсивности. Относительная интенсивность пиков при дифрактометрической регистрации оценивается по высоте данного пика от точки его максимума до линии фона.

Идентификация фаз после получения рентгенограммы начинается с нахождения углов θ и соответствующих им величин межплоскостных расстояний, а также относительных интенсивностей каждой линии.

Для анализа выбирают наиболее интенсивную на рентгенограмме исследуемого материала (при наличии нескольких таких линий с одинаковой интенсивностью берут линию с наименьшей величиной d) линию. По справочным эталонным рентгенограммам (базе карточек ASTM) отбирают соединения, имеющие интенсивную линию с аналогичным значением d . Затем выбирают еще 2-3 интенсивные линии и в случае их совпадения с одной из эталонных рентгенограмм сопоставляют все остальные линии. Если все линии эталонной рентгенограммы отвечают определенным линиям рентгенограммы исследуемого материала без существенных противоречий в их относительной интенсивности, первое соединение можно считать найденным. Из оставшихся на рентгенограмме линий опять выбирают наиболее интенсивную, и всю операцию повторяют. Анализ продолжается, пока все линии рентгенограммы не будут отнесены к определенным соединениям.

Рентгенофазовый анализ производился на приборе ДРОН-3М. обработка результатов осуществлялась с помощью программы

Crystallographica, а также с помощью программы «Match!» Crystal Impact v.3.8.1.143 с дополнительной расчетным модулем FullProf Suite.

2.1.7. Дифференциальная сканирующая калориметрия

В настоящее время одним из самых эффективных методов для изучения термических свойств керамических материалов является ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия. В этом методе предусматривается автоматическая электрическая компенсация при возникновении изменения тепловой энергии в пробах, из-за чего во время фазовых переходов вещества регулятор будет поддерживать температуру проб на одном уровне. Необходимая энергия для компенсации фиксируется на оси ординат. Поэтому экзо- и эндотермические пики регистрируются в единицах энергии. Получаемые кривые есть зависимость теплового потока dH/dt от температуры. Площадь такого пика характеризует теплоту реакции.

При проведении ДСК исследуемый образец должен находиться в изотермических условиях в отношении инертного материала. В отличие от дифференциально-термического анализа, при ДСК между тиглем и термопарой размещена теплопроводящая колонка, тем самым измеряется усредненная температура по всей площади тигля. В ходе эксперимента измеряют временную зависимость разницы температур между двумя ячейками: с образцом и ячейкой сравнения. В данном методе теплота будет определяться через тепловой поток (производную теплоты по времени). В свою очередь, тепловой поток измеряется как разница между температурами в двух точках измерения в один момент времени.

Данный метод применим для любых твердых и жидких веществ. Главное требование – эти вещества не должны вызывать коррозию материала, из которого изготовлен тигель. Чтобы получить устойчивые результаты, нужно брать не менее 4 мг исследуемого вещества [86].

Термические исследования проводили с помощью высокотемпературного синхронного термоанализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Измерения проводили в атмосфере аргона в режиме постоянного нагрева со скоростью 10 град/мин до температуры 1300 – 1600 °С.

2.1.8. Просвечивающая электронная микроскопия

По своему принципу просвечивающий электронный микроскоп напоминает обычный микроскоп, но вместо света здесь работают электроны, фокусируемые магнитными линзами. Пучок электронов, проходя через тонкий образец, взаимодействует с ним, а затем попадает на люминесцентный экран, делающий картину видимой для человеческого глаза. На фотографиях, сделанных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, который позволяет достигать увеличения в миллионы раз, уже видны атомные слои и ступеньки. Атомы там имеют вид точек, чтобы рассмотреть поверхность детально, нужны более совершенные инструменты, использующие другие принципы. Принцип работы просвечивающего микроскопа основан на том, что электроны, подобно фотонам, проявляют одновременно и корпускулярные, и волновые свойства. Разогнанные до высоких энергий, они могут иметь дебройлевскую длину волны в сотые доли нанометра (15 кэВ соответствует длине волны 0,01 нм). Увеличение такого микроскопа может достигать миллионов раз, а разрешение – десятых долей нанометра [86].

Просвечивающую электронную микроскопию проводили на микроскопе LEO912 AB OMEGA (ускоряющее напряжение: 60, 80, 100, 120 кВ. Область освещения: 1 – 75 мкм. Увеличение: от 80^x до 500 000^x. Разрешение изображения: 0,2 – 0,34 нм).

2.1.9. Лазерная гранулометрия

Метод лазерной дифракции известен не так давно, а пользоваться популярностью начал последние 15–20 лет. Сегодня этот метод, при

определенном наборе программ математической обработки, является наиболее эффективным. В основу метода положена теория дифракции Ми согласно которой – частицы в лазерном луче рассеивают свет на постоянный телесный угол, величина которого зависит от их диаметра [86].

Гранулометрическое исследование проводилось с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoТес, фирма Fritch.

2.1.10. Дилатометрическое исследование

При нагревании или охлаждении керамические изделия обратимо изменяют размеры, что зависит от их первоначальных размеров, изучаемого интервала температур и природы материала. количественно значение термического расширения керамики выражают температурным коэффициентом линейного расширения. Наиболее простой и распространенный метод определения ТКЛР – дилатометрический [85].

Измерение линейного термического расширения проводили на дилатометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью NETZSCH.

2.1.11. Определение светопропускания

Светопропусканием является свойство различных керамических изделий пропускать через себя свет. Просвечиваемость обычно выражают через отношение светового потока Φ к световому потоку Φ_0 : $Pr = \Phi / \Phi_0 \cdot 100\%$

При настройке прибора для измерения светопропускания – фотометра ссылаются на эталонный образец. Светопропускание материала определяют при добавлении светофильтра, настроенного длину волны, равной 540 нм. Измерение проводят три раза, а результат рассчитывается путем нахождения среднее арифметического значения.

Светопропускание определяли на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. UV-VIS-NIR в диапазоне длин волн 200-800 нм.

2.1.12. Определение микротвердости

Метод Виккерса: определение микротвердости с использованием четырехгранного алмазного пирамидального индентора с углом между гранями 136° и переменных нагрузок, позволяющих использовать один масштаб определения твердости для всех амплитуд твердости.

Микротвердость определяли на приборе Micro-hardness Tester 401/402 MVD (Shanghai).

Параметры оборудования: нагрузка 100, 200, 400, 500 г, время выдержки нагрузки – 10 с.

Микротвердость рассчитывали по формуле (13):

$$HV = 0,102 \frac{F}{S} = 0,102 \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{D^2} = 0,1891 \frac{F}{D^2}, \quad (13)$$

где HV – значение микротвердости по Виккерсу; F – прикладываемое усилие, Н; S – площадь вдавленного участка, мм^2 , θ – угол пирамиды - 136° ; D – диагональ участка, мм.

3. Получение керамики на основе алюмомагниевой шпинели

3.1. Синтез порошков алюмомагниевой шпинели

При получении прозрачного поликристаллического материала особое внимание уделяется синтезу исходных порошков, как одной из определяющих стадий процесса. В случае прозрачной керамики из алюмомагниевой шпинели обязательным условием является стехиометричный состав порошка, а также высокая дисперсность и активность к спеканию. При несоблюдении этих требований получить плотную беспористую керамику практически невозможно.

Как правило, коммерческие порошки используются не так часто и для достижения требуемых свойств прибегают к синтезу порошка шпинели.

В литературном обзоре рассмотрены основные и наиболее часто применяющиеся методы для получения порошков керамики. С точки зрения энергоэффективности и воспроизводимости результатов в работе рассматриваются метод обратного гетерофазного совместного осаждения из растворов солей магния и алюминия и термический синтез смесей солей и гидроксидов магния и алюминия.

Еще одним важным технологическим параметром является температура синтеза шпинели. Процесс шпинелеобразования проходит в широком интервале температур. Необходимым является выбор оптимальной температуры, позволяющей получать порошки, удовлетворяющие вышеописанным требованиям.

3.1.1 Получение порошков АМШ термическим синтезом

В качестве исходных компонентов для термолиза выбраны основной карбонат магния и гидроксид алюминия. Именно такая комбинация соединений позволяет получать достаточно дисперсные порошки шпинели.

Предварительно гидроксид алюминия был получен методом осаждения из нитрата алюминия. Такой технологический прием вводился с целью получения более активного к спеканию гидроксида алюминия. Смесь гидроксида алюминия и карбоната магния, взятых в стехиометрическом соотношении (в пересчете на оксиды: Al_2O_3 – 71,67 мас. % (50 мол. %), MgO – 28,33 мас. % (50 мол. %)) с учетом ППП, смешивали на планетарной мельнице с корундовыми мелющими телами в течение 30 мин в среде ацетона. Соотношение материал:мелющие тела:ацетон составило 1:3:2.

Для определения температуры синтеза проводился дифференциальный термический анализ смеси. Результаты изображены на рисунке 36.

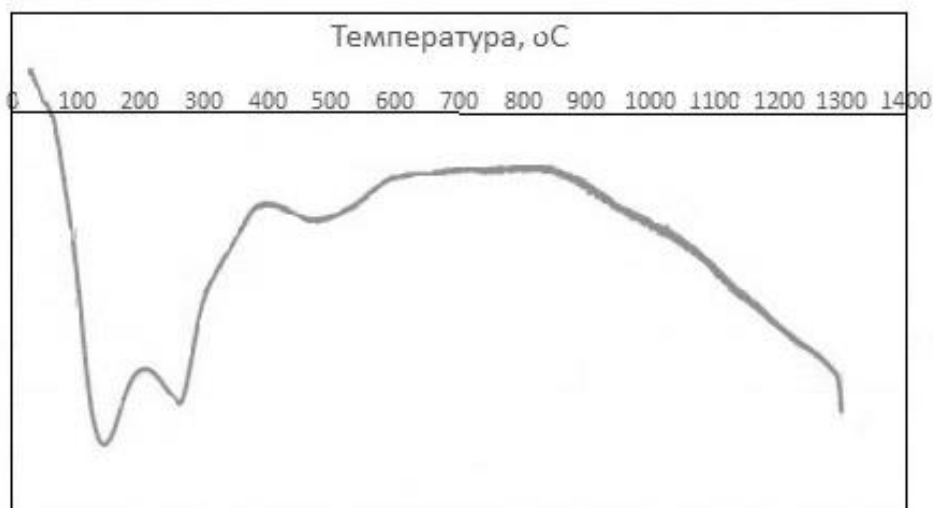


Рисунок 36 – Результаты дифференциального термического анализа смеси основного карбоната магния и гидроксида алюминия.

На кривой ДТА регистрируются пики, соответствующие: отщеплению физически связанной воды (150 °C), разложению основного карбоната магния (290 °C), разложению гидроксида алюминия (500 °C). Начало кристаллизации шпинели приходится на 600 °C, конец кристаллизации – 890 °C.

Многочисленные исследования показывают, что при температуре порядка 900 °С шпинель находится в практически аморфном состоянии и для полной ее кристаллизации требуются более высокие температуры.

В качестве температур синтеза был выбран диапазон 900-1200 °С с шагом 100 °С. Скорость нагрева 3 °С /мин. Выдержка при максимальной температуре составляла 2 ч.

Для определения полноты фазообразования произведен рентгенофазовый анализ порошков (рисунок 37 а-г).

Результаты РФА позволяют проследить четкую закономерность в процессе полноты прохождения шпинелеобразования с увеличением температуры синтеза. При температуре 900 °С наблюдается образование шпинели, однако фиксируются также в большом количестве рефлексы, соответствующие фазе оксида алюминия, что свидетельствует о неполной кристаллизации шпинели.

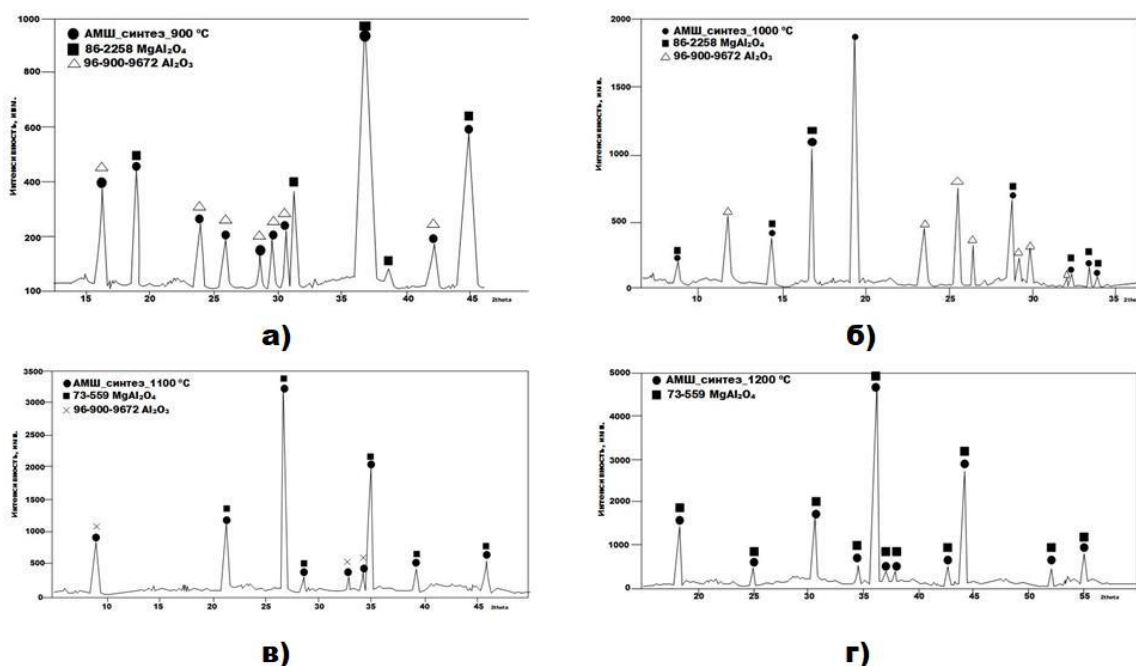


Рисунок 37 – Рентгенограммы порошков АМШ, синтезированных при:

а) 900 °С, б) 1000 °С, в) 1100 °С, г) 1200 °С.

С повышением температуры содержание фазы оксида алюминия уменьшается. При 1200 °С в порошок представлен единственной фазой алюмомагниевой шпинели стехиометрического состава.

При получении прозрачной керамики значение имеет размер кристаллов исходного порошка. Но значительное влияние оказывает изменение размера частиц от 1-2 мкм до 10-12 мкм. В дальнейшем величина кристаллов не имеет особого значения, и прозрачную керамику можно получить как из порошка с размером частиц 10 мкм, так и 100 мкм.

На рисунке 38 показана микроструктура порошков, синтезированных при температурах 1000-1200 °С.

Полученные порошки имеют полифракционный состав. Имеется большое количество агломератов сферической формы размером 20-50 мкм. Кроме этого, в порошке присутствуют агрегаты пластинчатой формы сравнительно небольших размеров (2-10 мкм).

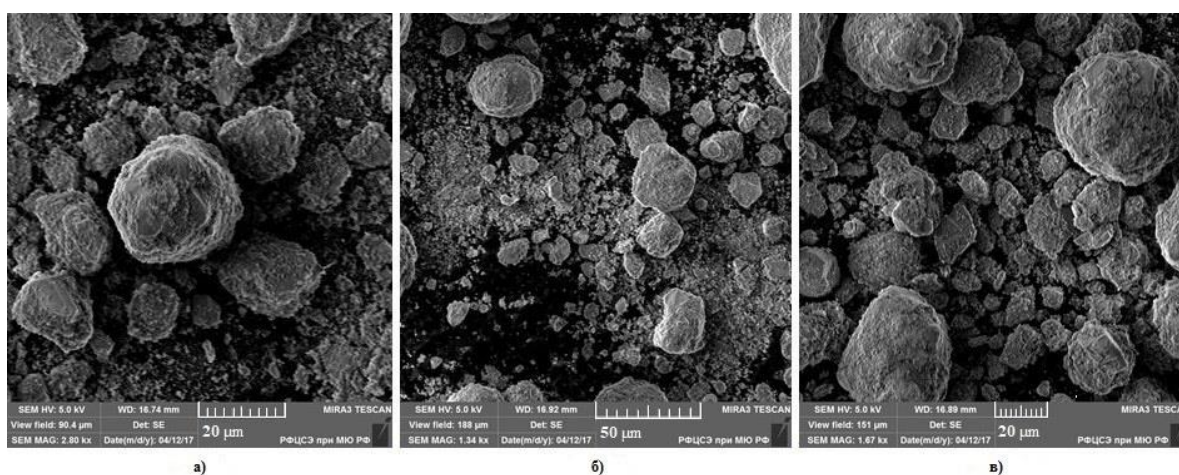


Рисунок 38 – Фотографии микроструктуры порошков шпинели, полученных при:
а) 1000 °С; б) 1100 °С; в) 1200 °С.

Полученное распределение частиц может положительно сказываться на прозрачность получаемого материала. Следует отметить, что температура синтеза не оказывает сильного влияния на структуру получаемого порошка.

Однако, опираясь на фазовый состав порошков, можно заключить, что проведение синтеза при температуре ниже 1200 °С нежелательно, так как не позволяет получать монофазный материал, дальнейшее увеличение температуры также нецелесообразно.

3.1.2. Получение порошков АМШ методом соосаждения

Обратное соосаждение заключалось в приготовлении горячего насыщенного раствора солей (нитратов магния и алюминия), взятых в стехиометрическом соотношении (в пересчете на оксиды: Al_2O_3 – 71,67 мас. % (50 мол. %), MgO – 28,33 мас. % (50 мол. %)) с учетом ППП, раствор распыляли сжатым воздухом под давлением через стеклянный капилляр диаметром 1,2 мм в охлажденный водный раствор аммиака. Частицы, вылетающие из капилляра, кристаллизовались и, попадая в раствор аммиака, переходили в двойной гидроксид магния-алюминия. Полученный осадок (пульпу) переносили на воронку Бюхнера и фильтровали под вакуумом, промывая дистиллированной водой осадок до значения $\text{pH} = 11$. Затем осадок промывали ацетоном для предотвращения агрегации частиц и удаления адсорбированной воды и оставляли на воронке до полного высыхания.

После высыхания порошок прекурсора перетирали через сито № 0062 и измельчали в барабанах с использованием мелющих тел из оксида алюминия, в соотношении материал:мелющие тела: ацетон = 1:3:2, в течение 15 мин. Суспензию высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С.

При осаждении нитратов магния и алюминия был получен аморфизированный порошок активный к спеканию, что благоприятно сказывается на дальнейшем синтезе шпинели. Данные микроскопического анализа порошка-прекурсора, полученного осаждением нитратов магния и алюминия, показаны на рисунке 39.

Агрегаты порошка-прекурсора имеют изометричную форму размером 100-300 мкм. Поэтому для дальнейшего синтеза керамики необходима стадия помола порошка.

Для определения температуры синтеза проводился дифференциальный термический анализ порошка-прекурсора. Результаты изображены на рисунке 40.

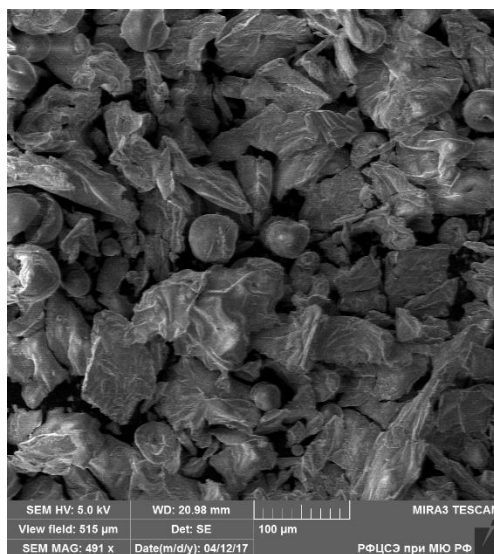


Рисунок 39 – СЭМ-изображение микроструктуры порошка-прекурсора.

На кривой ДТА регистрируются пики, соответствующие: отщеплению физически связанной воды ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$), разложению сложного гидроксида магния-алюминия ($290\text{ }^{\circ}\text{C}$). Начало кристаллизации шпинели приходится на $610\text{ }^{\circ}\text{C}$, конец кристаллизации – $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

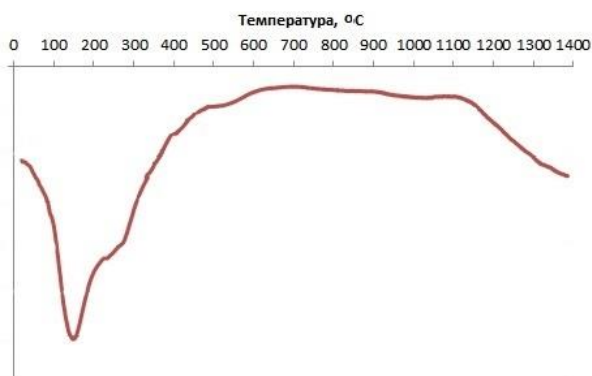


Рисунок 40 – Результаты дифференциального термического анализа прекурсора керамики, полученного соосаждением.

Опираясь на описанный выше синтез методом термолиза, были выбраны температуры прокаливания: 1000 , 1100 и $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков представлен на рисунке 41 (а-в).

Аналогично с термическим синтезом можно сказать, что чистая фаза алюмамагнезиальной шпинели кристаллизуется при температуре 1200 °С, тогда как при температурах 1000 и 1100 °С присутствуют фазы периклаза и корунда.

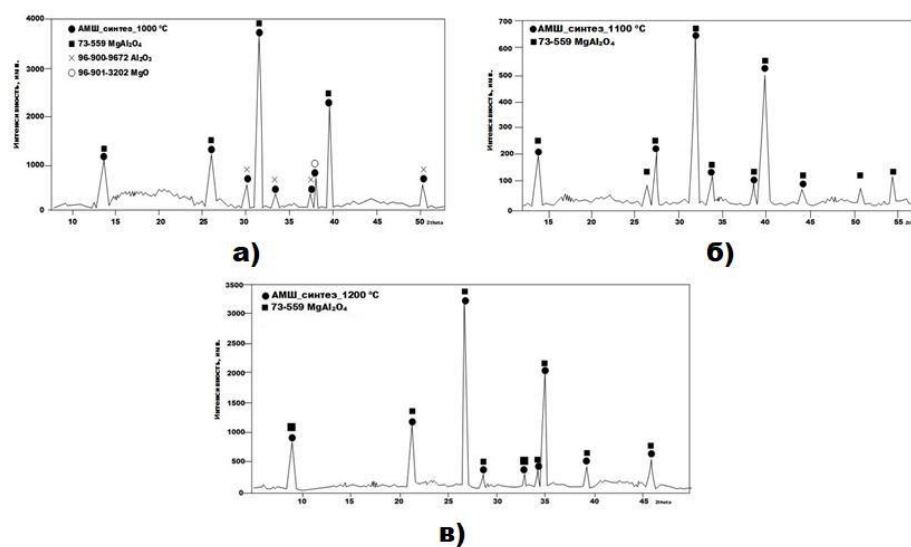


Рисунок 41 – Рентгенограммы порошков АМШ, синтезированных при:

а) 1000 °С, б) 1100 °С, в) 1200 °С.

Структуры порошков, полученных при 1000, 1100 и 1200 °С показаны на рисунке 42 (а-в).

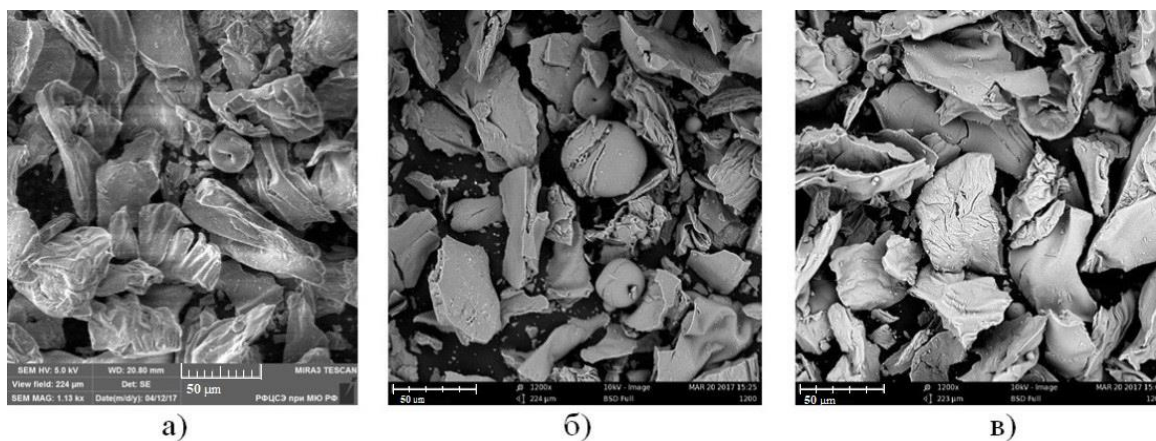


Рисунок 42 – СЭМ-изображения микроструктуры порошков шпинели, полученных при различных температурах: а) 1000 °С; б) 1100 °С; в) 1200 °С.

После синтеза порошки представляют собой агломераты. При температуре синтеза 1000 °С агрегаты имеют преимущественно изометричную форму, но значительная их часть не имеет четкой геометрии, что свидетельствует о неполноте прохождения процесса кристаллизации.

Порошки, полученные при 1100 и 1200 °С не имеют значительных отличий в структуре, однако при оценке комплекса исследований (фазовый состав и микроструктура), можно сделать вывод о том, что целесообразным является проведение синтеза при более высокой температуре. Частицы порошка в этом случае агрегированы, агрегаты размером 20-100 мкм имеют изометричную форму. Также встречаются сферолиты размером около 40-50 мкм.

На рисунке 43 показана микроструктура порошков, синтезированных при 1200 °С.

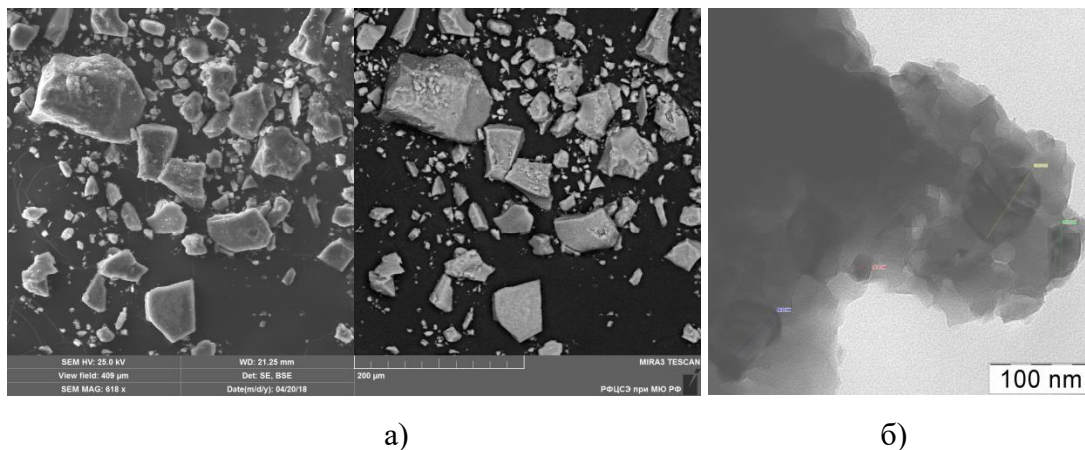


Рисунок 43 – а) СЭМ-изображение порошка АМШ, б) ПЭМ-изображение порошка АМШ, температура синтеза 1200 °С.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии можно сделать вывод, что порошок, полученный при осаждении, агломерирован и состоит из кристаллов неправильной формы размером до 80 нм.

Подобная форма кристаллов и агломератов положительно сказывается на спекании, так как в таком случае реализуется модель припекания частиц типа «плоскость-плоскость» и «нож-плоскость», что в дальнейшем способствует лучшему прохождению диффузии при твердофазном спекании.

Определение параметров кристаллической решетки по методу Ритвельда показало, что при увеличении температуры синтеза как в случае термолиза, так и в случае соосаждения происходит увеличение параметра решетки, что свидетельствует о совершенствовании структуры шпинели. Согласно [57] такая закономерность может приводить к увеличению размеров кристаллов и способствовать сильному росту кристаллов при спекании.

Плотность для полученных составов была рассчитана рентгенографически по формуле (14):

$$\rho = \frac{z \cdot M}{N_A \cdot V_{\text{я}}}, \quad (14)$$

где ρ – плотность, z – число формульных единиц, M – молярная масса, N_A – число Авогадро, $V_{\text{я}}$ – объем элементарной ячейки.

Данные о параметрах решетки и плотности приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Параметры кристаллической решетки и рентгенографическая плотность порошков АМШ, полученных при разных температурах.

Метод синтеза порошка	$T_{\text{син}}=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{син}}=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{син}}=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$a, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$a, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$a, \text{\AA}$	$\rho, \text{г/см}^3$
Осаждение	8,0704	3,59	8,0726	3,59	8,0831	3,58
Термолиз	8,0712	3,59	8,0745	3,59	8,0832	3,58

Плотность порошков не претерпевает значительных изменений с ростом температуры и в случае $T_{\text{син}}=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ равна теоретической ($3,58\text{ г/см}^3$). При более низких температурах наблюдается увеличение плотности, что может быть связано с уменьшением параметра кристаллической решетки. Таким образом, можно сказать, что температура $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ является оптимальной и позволяет получить порошки шпинели с характеристиками, близкими к теоретическим.

Метод получения также оказывает влияние на кристаллографические параметры. При термолизе смеси карбоната магния и гидроксида алюминия параметр кристаллической решетки имеет более высокие значения в сравнении с соосаждением, что может оказать влияние на плотность и светопропускание керамики в дальнейшей работе.

Для определения спекаемости порошков, полученных разными методами, был произведен обжиг в вакууме.

Формование заготовок проводили на прессе П-50 полусухим прессованием при давлении 100 МПа. Такое высокое давление необходимо для получения высокоплотной заготовки. В смазанную пресс-форму диаметром 22 мм засыпали 1,4 г массы, усредняли, закрывали верхним пуансоном и устанавливали под пресс на резиновую подложку. Затем проводилось одноосное двухстороннее прессование. Из пресс-формы извлекали образцы в форме дисков толщиной 2 мм. Образцы сушили до влажности, соответствующей влажности воздуха в лаборатории, и выжигали временную технологическую связку. Заготовки размещали на огнеупорной подложке для предотвращения коробления и помещали в печь с карбидкремниевыми нагревателями. Предварительный обжиг проводили при температуре 1100 °С, скорость подъема составила 3 °С/мин, с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

Обжиг образцов проводили в вакууме (т.к. спекание на воздухе сопровождается окислением, что может неблагоприятно сказаться свойствах материала) при температуре 1650 °С в течение 15 часов с выдержкой при максимальной температуре в 3 часа. Кривая обжига изображена на рисунке 44.

Керамические свойства полученных после обжига образцов показаны на рисунке 45 (а, б).



Рисунок 44 – Кривая обжига керамики при 1650 °C.

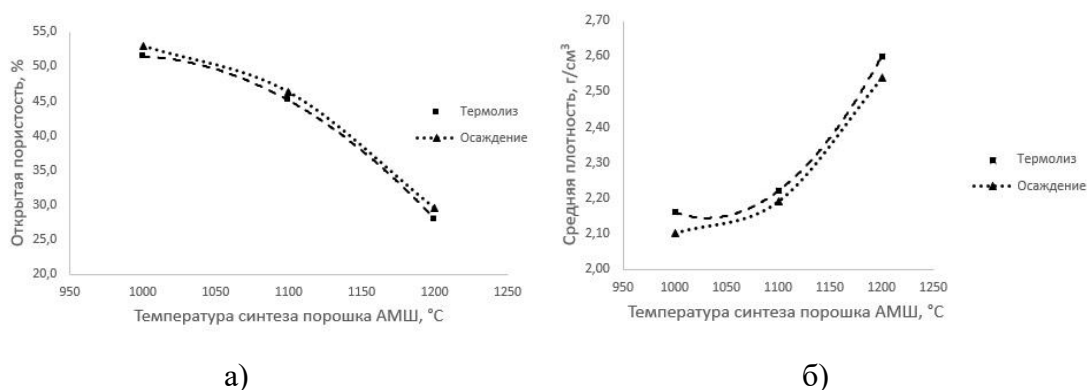


Рисунок 45 – Открытая пористость и средняя плотность керамики из АМШ при различных температурах синтеза порошка шпинели.

По полученным зависимостям можно сделать вывод, что увеличение температуры синтеза исходного порошка способствует лучшему спеканию и получению более плотного материала. Это связано с тем, что при 1200 °C получен монофазный материал, а также у такого порошка возможна более высокая активность к спеканию в сравнении с порошками, полученными при более низких температурах. Термический синтез позволяет получать более плотные изделия по сравнению с соосаждением.

3.2. Керамика из алюмомагниево-шпинели с добавкой оксида бора

В исследовании добавку оксида бора вводили в порошок алюмомагниево-шпинели, полученной методом термического синтеза из гидроксида алюминия и основного карбоната магния.

Для определения температуры синтеза АМШ проводили дифференциальную сканирующую калориметрию полученной смеси. Данные ДСК изображены на рисунке 46.

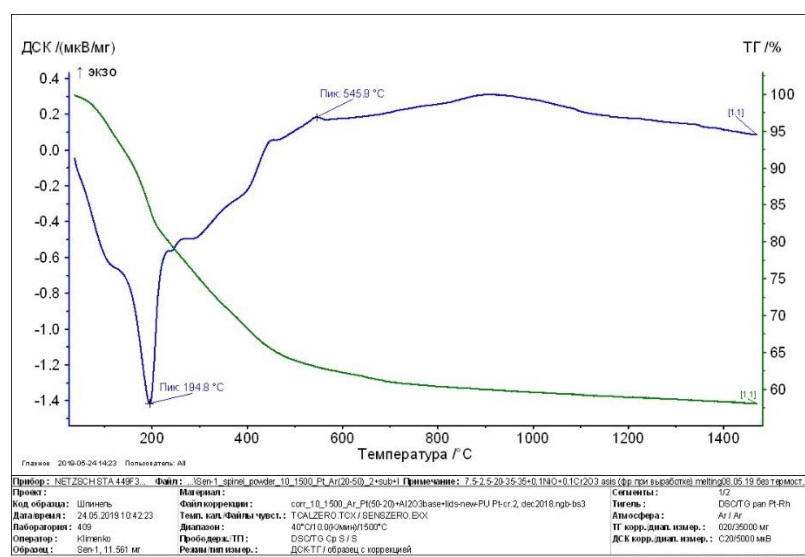


Рисунок 46 – Результат дифференциальной сканирующей калориметрии смеси карбоната магния с гидроксидом алюминия.

Для более полного прохождения образования фазы шпинели, а также для совершенствования структуры полученную смесь прокаливали при температуре 1200 °С. Ниже приведен РФА порошка, синтезированного при 1200 °С (рисунок 47). Данные рентгенофазового анализа позволяют сделать вывод о том, что при температуре 1200 °С происходит образование единственной фазы алюмомагнезиальной шпинели.

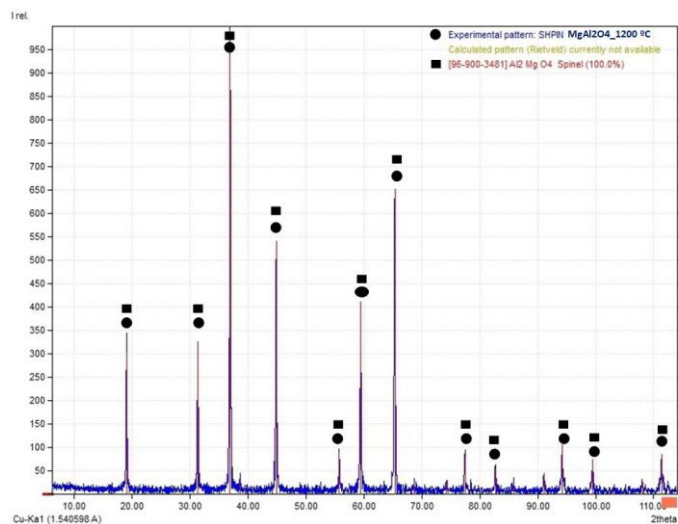


Рисунок 47 – Дифрактограмма порошка, синтезированного при 1200 °С.

Микроструктура порошка, синтезированного при 1200 °С, показана на рисунке 48.

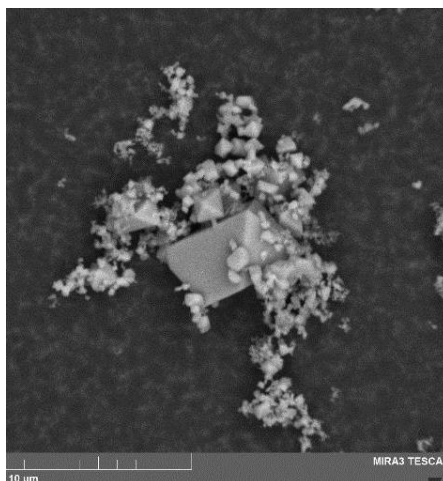


Рисунок 48 – Фотографии микроструктуры порошка, полученного при 1200 °С.

Увеличение 16000^x.

Порошок состоит из частиц, которые образуют агломераты изометричной формы размером 10-50 мкм. Так же наблюдается небольшое количество сферических агломератов размером около 50 мкм, состоящих из пластинчатых частиц. На рисунке 49 приведено распределение частиц синтезированного порошка по размерам.

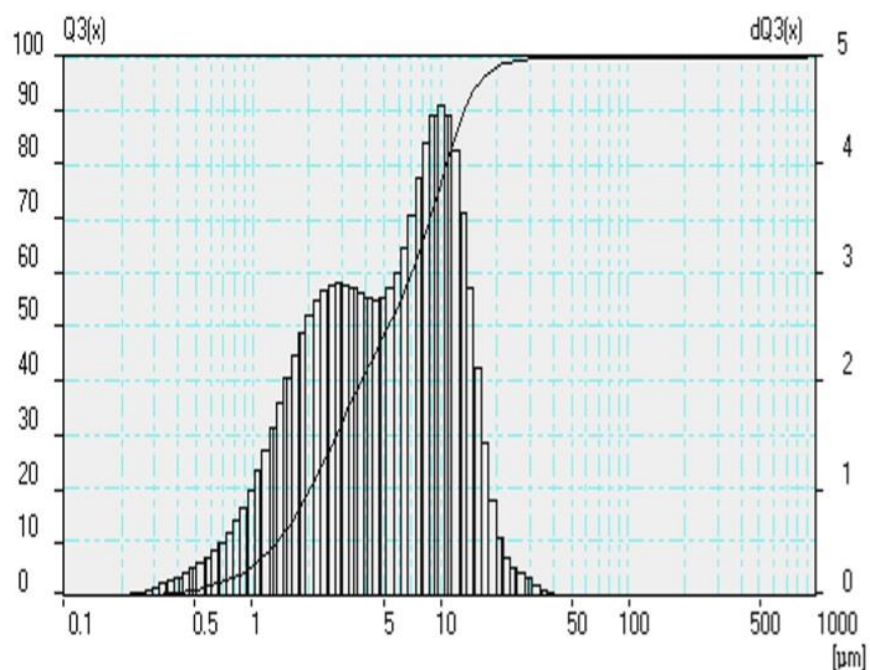


Рисунок 49 – Распределение частиц шпинели по размерам, $T_{\text{син}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В порошке наблюдается разброс агрегированных частиц по размерам.

Размер агрегатов находится в диапазоне от 0,25 до 45 мкм. На кривой распределения присутствуют два пика, соответствующие наивероятнейшему размеру частиц 2,5 мкм и 10 мкм.

Далее в шихту вводилась спекающая добавка оксид бора. Механизм действия оксида бора при спекании керамики из алюмомагниевого шпинели основан на том, что при $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ B_2O_3 образует расплав, который инициирует начало спекания по жидкофазному механизму, обеспечивая припекание частиц. По данным, имеющимся на настоящий момент, оксид бора не образует соединений со шпинелью и улетучивается при повышении температуры. Оксид бора способен образовывать бораты магния, которые в процессе высокотемпературного обжига образуют расплав и плавятся конгруэнтно, при этом добавка также испаряется.

Введение добавок в шихту можно производить как сухим способом, так и мокрым.

Добавку оксида бора вводили сухим способом в планетарной мельнице в течение 15 минут при соотношении материал:мелющие тела 1:3 и мокрым

способом в среде ацетона 15 минут при соотношении материал:мелющие тела:ацетон, равном 1:3:2. В качестве среды выбран ацетон ввиду низкой растворимости борного ангидрида в нем. Это условие необходимо, так как по проведенным исследованиям, описанным в литературе, большое влияние оказывает химический состав данной добавки при введении, и оптимальным является введение оксида бора в виде ангидрида.

Заготовки формовали вышеуказанным способом и обжигали в вакууме. Предварительно производили выжиг временной технологической связки на воздухе при температуре 1100 °С, а затем обжиг в вакууме при давлении $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па при температурах 1650, 1700 и 1750 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 3 часов.

Для построения режима обжига проводилось ДСК-исследование (рисунок 50).

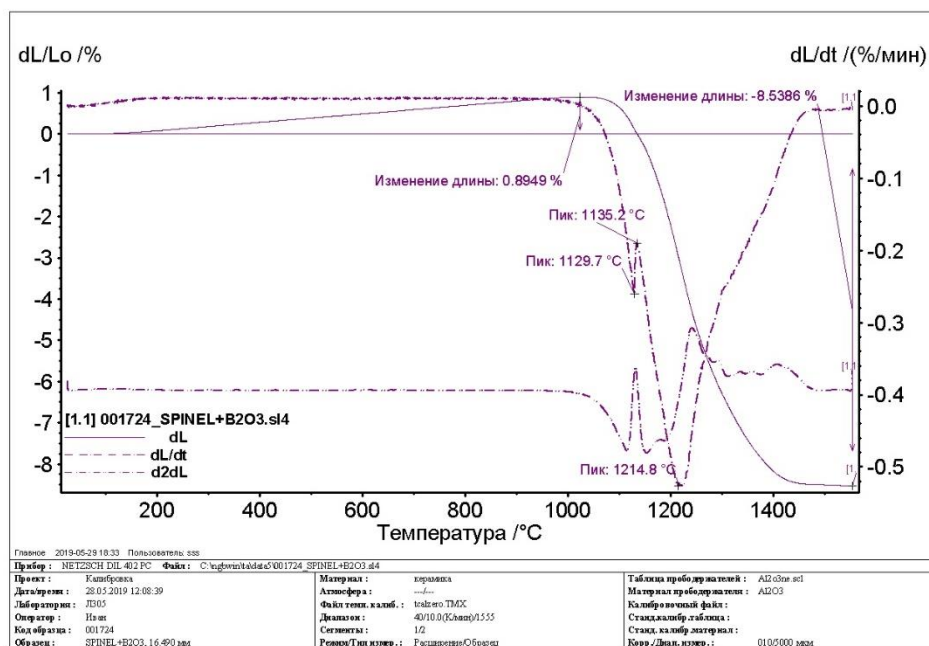


Рисунок 50 – Результаты ДСК состава, содержащего 9,6 мол. % B₂O₃.

По данным анализа ДСК можно предположить, что в интервале температур 50 - 1150 °С не происходит значительных изменений линейной усадки, в связи с этим обжиг в данном интервале температур можно

проводить с высокой скоростью. При температурах от 1150 до 1450 °С происходят сильные изменения линейных размеров, что говорит об активном прохождении процесса спекания, поэтому в данном диапазоне температур целесообразно проведение обжига при более низкой скорости.

Режим обжига:

Нагрев до 1100 °С со скоростью 6 град/мин;

От 1100 до 1650/1700 /1750 °С – 1,5 град/мин;

Выдержка образцов при температуре 1650/1700 /1750 °С;

Охлаждение до 50 °С со скоростью 3,5 град/мин.

Свойства образцов проиллюстрированы на рисунке 51 (а, б).

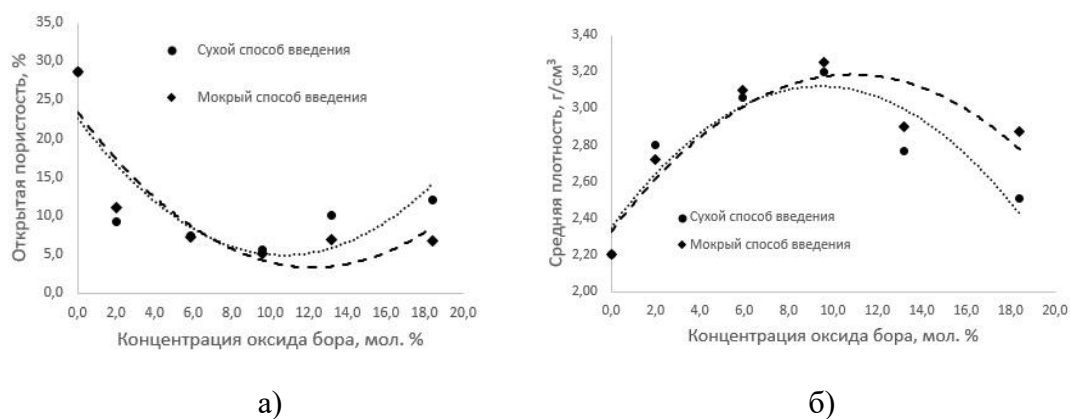


Рисунок 51 – Влияние концентрации оксида бора на открытую пористость (а) и среднюю плотность (б).

На рисунке 52 показана микроструктура образца, полученного с введением 9,6 мол. % (5 мас. %) оксида бора мокрым способом и обожженного при 1650 °С.

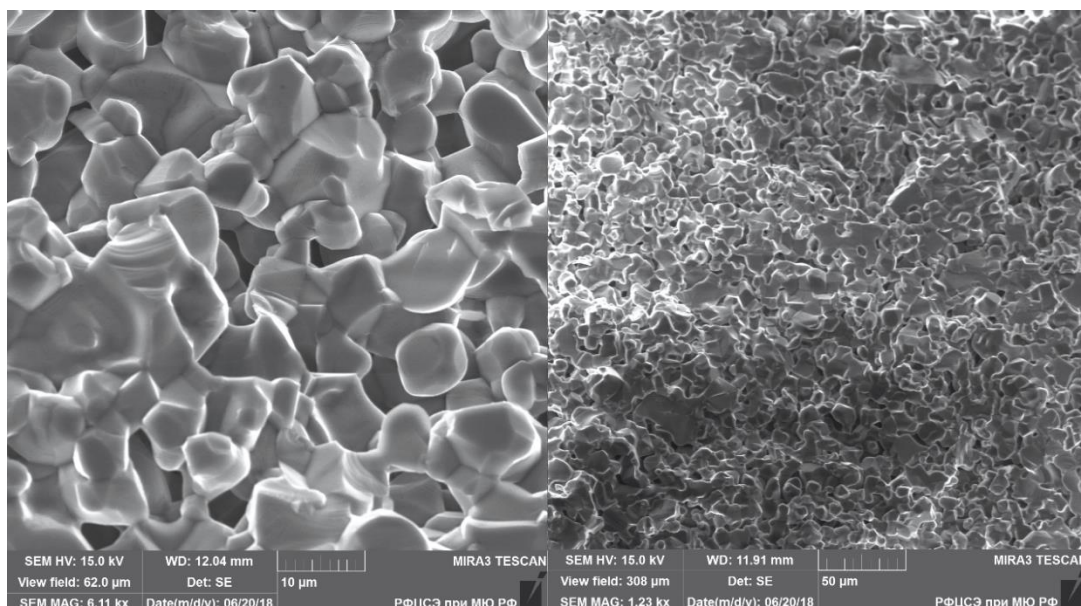


Рисунок 52 – Фотографии микроструктуры образцов АМШ с добавкой 9,6 мол. % оксида бора, обожженных при 1650 °С.

По данным анализа можно сказать, что структура образца неоднородная с зернами размером 5-20 мкм. Так же наблюдается большое количество пор, что не позволяет достигнуть высокой прозрачности.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что мокрый способ введения добавки является более эффективным, так как позволяет получать изделия с более высокими характеристиками, поэтому в дальнейшей работе будет использован именно такой способ введения добавки с массу. Также нужно отметить, что образцы, не содержащие данную добавку, не отличаются удовлетворительными значениями пористости (28,6 %) и средней плотности (2,20 г/см³), из чего можно заключить, что применение оксида бора является перспективным технологическим приемом.

Изделия после обжига не содержат в составе бора. Испарение оксида бора подтверждается данными рентгенофазового анализа, полученного для образца после выжига временной технологической связки при 1100 °С (рисунок 53).

По дифрактограмме видно, что материал не содержит соединений бора и представлен только фазой алюмомагнетитовой шпинели.

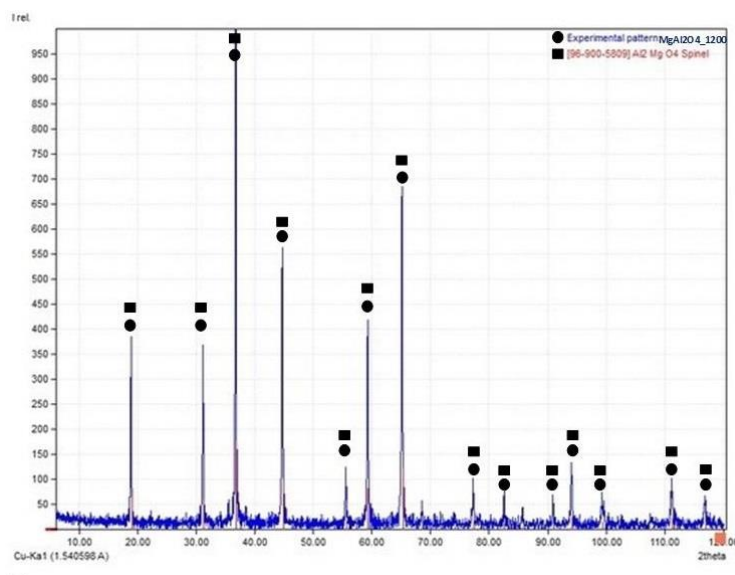


Рисунок 53 – Фазовый состав образца после выжига ВТС.

Из данных, приведенных на рисунке 43 прослеживается зависимость свойств от концентрации B_2O_3 . В диапазоне от 2,0 до 9,6 мол. % (от 1,0 до 5,0 мас. %) происходит монотонное увеличение плотности и уменьшение пористости. а в диапазоне от 9,6 до 13,2 мол. % (от 5,0 до 7,0 мас. %) добавки свойства изменяются достаточно резко. Поэтому далее рассматриваются концентрации оксида бора от 9,6 до 13,2 мол. % с целью установления более точной зависимости.

Очевидно, что температура обжига 1650 °С не является достаточной для высокого уровня уплотнения, поэтому будет исследовано действие более высоких температур. Обжиг проводился при температурах 1700 и 1750 °С с выдержкой 3 ч.

На рисунке 54 (а-в) представлены результаты определения керамических свойств полученных образцов керамики.

При увеличении концентрации с 9,6 до 13,2 мол. % происходит уменьшение открытой пористости и увеличение средней плотности. Повышение температуры также положительно сказывается на свойствах изделий, позволяя получить более плотную структуру материала.

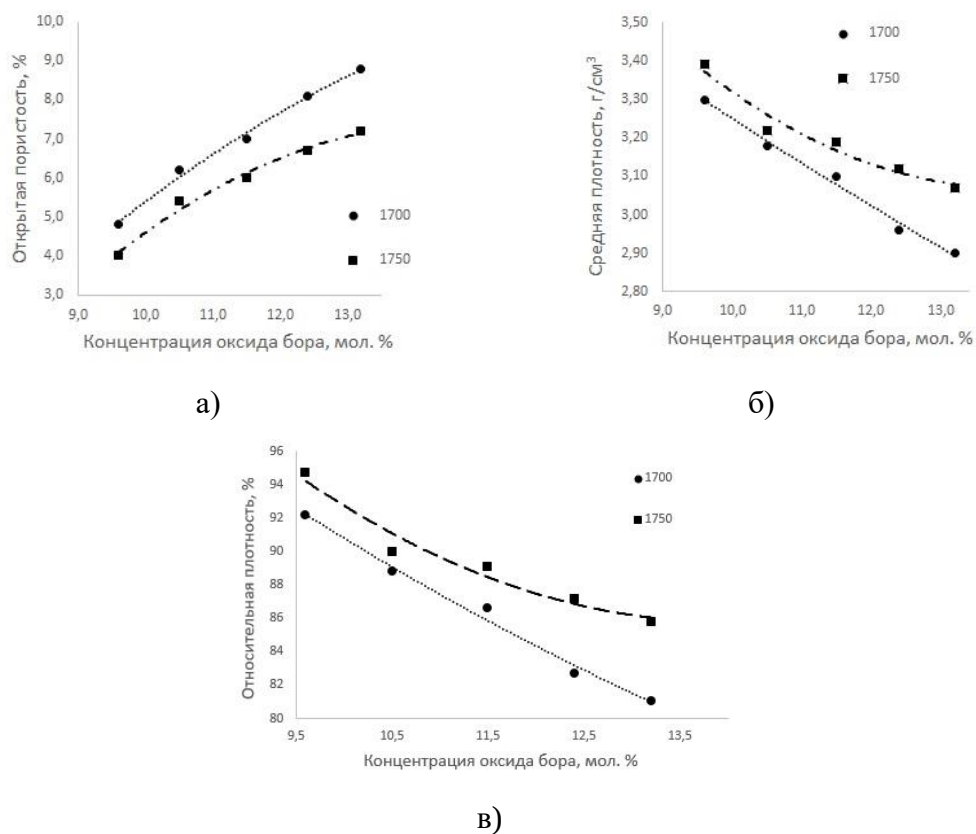


Рисунок 54 – Влияние концентрации оксида бора и температуры обжига на открытую пористость (а), среднюю плотность (б), относительную плотность (в).

Максимальная относительная плотность керамики при таком способе получения составила 95 %.

Ниже на рисунке 55 представлена микроструктура образца, обожженного при 1750 °С.

Проанализировав микроструктуру порошка АМШ, обожженного при 1750 °С, можно сделать вывод, что структура керамики не полностью сформирована, состоит из кубических зерен, а также кристаллов неправильной формы, однако небольшое количество пор все же присутствует, что негативно сказывается на светопропускании образцов.

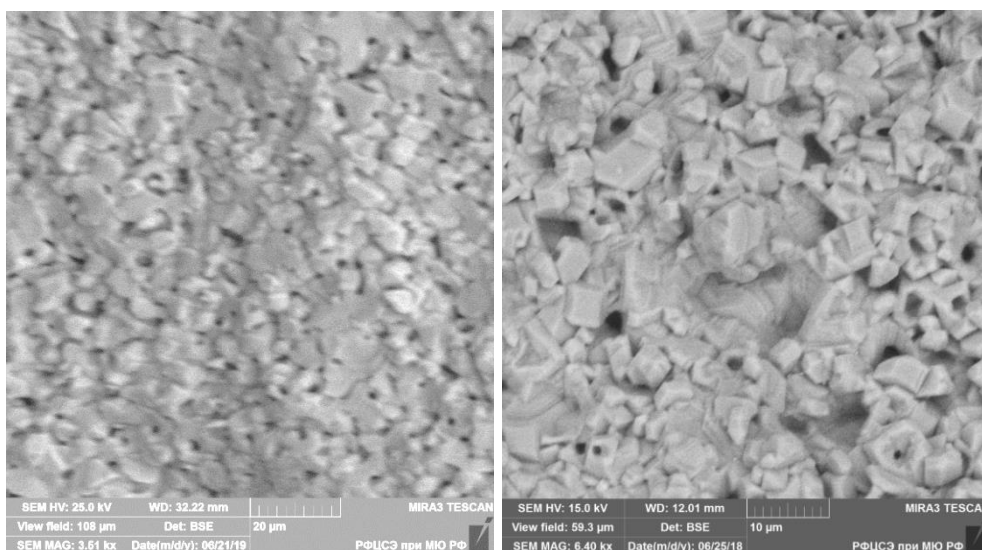


Рисунок 55 – Фотографии микроструктуры АМШ с добавкой 9,6 мол. % B_2O_3 после обжига в вакууме при 1750 °С.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальным содержанием уплотняющей добавки в данном случае является 9,6 мол. %. Это объясняется тем, что при содержании добавки менее 9,6 мол. % не обеспечивается припекание частиц на начальной стадии спекания, в то время как при повышении концентрации сверх 9,6 мол. % образуется значительное количество расплава, которое оставляет в материале значительное количество пор при испарении добавки, таким образом, уплотнение проходит не в полной мере.

Также было проведено дилатометрическое исследование образца, полученного с использованием 9,6 мол. % спекающей добавки. Результаты приведены на рисунке 56.

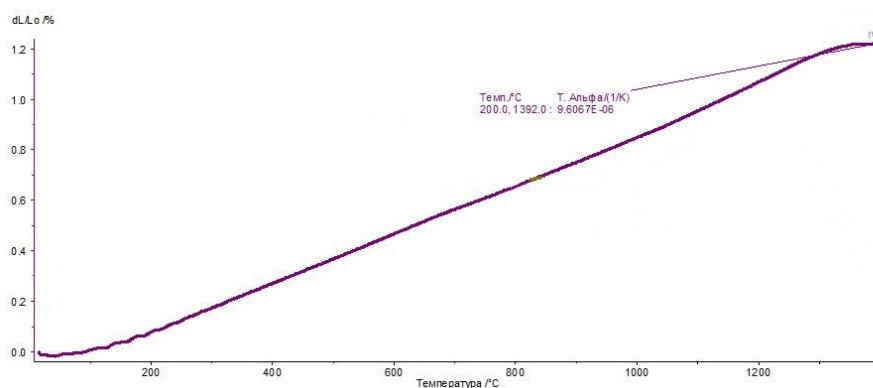


Рисунок 56 – Дилатометрическая кривая для образца шпинели с добавкой 9,6 мол. % B_2O_3 , $T_{\text{обж}} = 1750$ °С.

Величина температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) при температуре 1392 °С составляет $9,6 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Данное значение соответствует данным для шпинели, в связи с чем можно сделать вывод, что оксид бора действительно испаряется в ходе обжига, и получаемый материал представляет собой алюмомагниевую шпинель.

На рисунке 57 показана кривая светопропускания для образца с содержанием оксида бора 9,6 мол. %.

Монотонное увеличение светопропускания с увеличением длины волны позволяет сделать вывод о том, что получена равномерная структура керамики. Низкое значение светопропускания связано с наличием открытой пористости и недостаточным уровнем средней плотности.

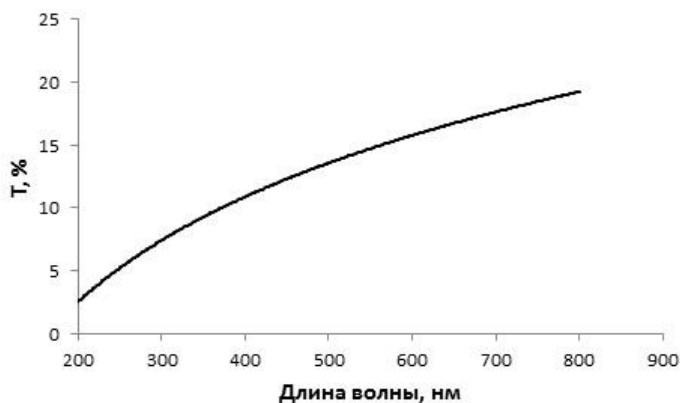


Рисунок 57 – Светопропускание керамики из алюмомагниевой шпинели с добавкой 9,6 мол %, $T_{\text{обж}} = 1750$ °С.

На рисунке 58 представлены фотографии образцов.



Рисунок 58 – Фотография образцов после вакуумного обжига при 1750 °С. Концентрации добавки слева на право – 9,6; 10,5; 11,5 мол. %.

Также исследования проводились с порошком шпинели, полученным с использованием метода обратного соосаждения. Спекаящая добавка вводилась в концентрациях от 9,6 до 13,2 мол. %. Такой выбор объясняется результатами предыдущих исследований, по которым можно говорить, что концентрации ниже 9,6 мол. % не позволяют получать удовлетворительные результаты.

Для выбора температуры синтеза АМШ проведен дифференциально-термический анализ (рисунок 59).

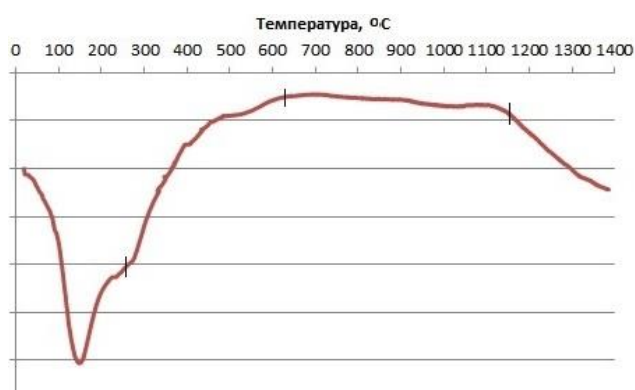


Рисунок 59 – Результат дифференциального термического анализа прекурсора шпинели.

С целью более полного прохождения процесса шпинелеобразования была выбрана температура 1200 °C.

После синтеза проведен рентгенофазовый анализ порошка АМШ. Результаты анализа представлены на рисунке 60.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что при температуре синтеза порошка АМШ 1200 °C образуется фаза алюмомагниево-шпинели и отсутствуют посторонние фазы.

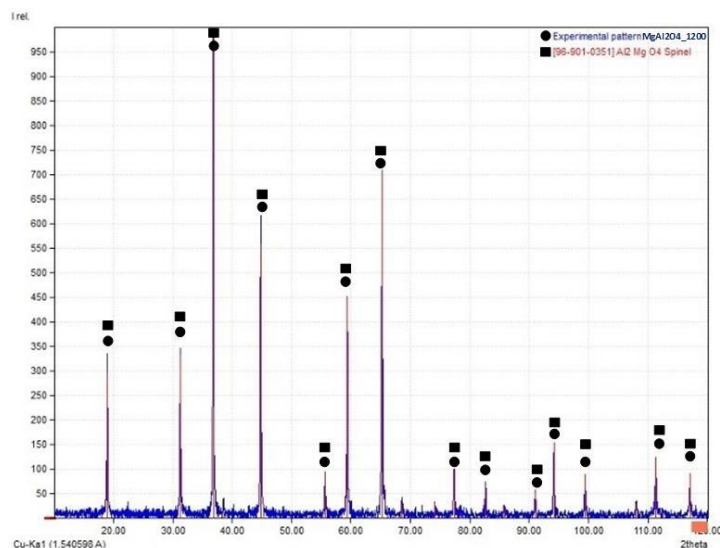


Рисунок 60 – Дифрактограмма шпинели, синтезированной при 1200 °С.

На рисунках 61 и 62 представлены фотографии микроструктуры порошка прекурсора АМШ, полученного методом обратного соосаждения.

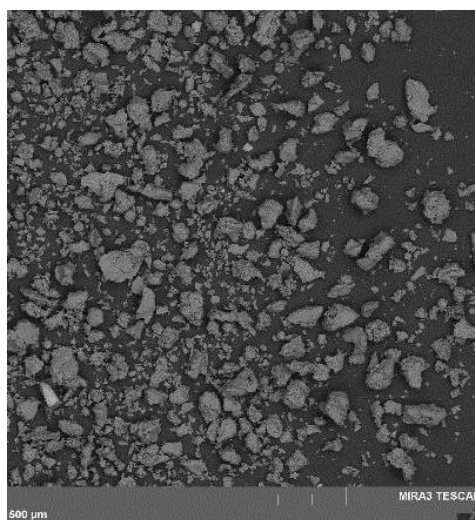


Рисунок 61 – Фотографии микроструктуры прекурсора шпинели, полученного методом обратного соосаждения. Увеличение 550^х.

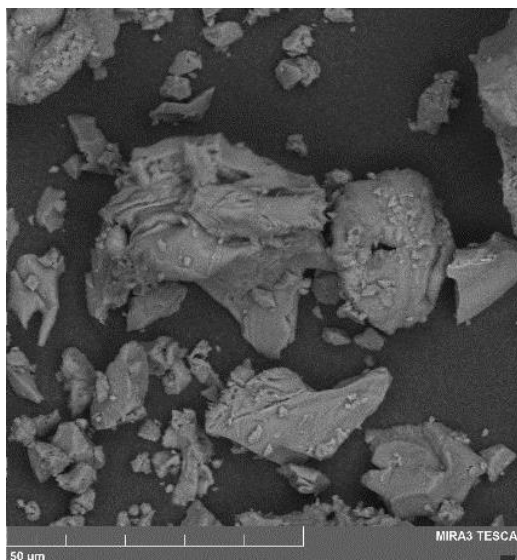


Рисунок 62 – Фотографии микроструктуры прекурсора шпинели, полученного методом обратного соосаждения. Увеличение 4300^x.

Как видно из фотографий, порошок имеет полифракционный состав с агрегатами разной формы и размеров. По большей части прекурсор состоит из агломератов изометричной формы со средним размером агрегатов 20-30 мкм и сферическими агломератами размером до 50 мкм.

На рисунках 63 и 64 представлены результаты микроскопии порошка АМШ, синтезированного при температуре 1200 °С.

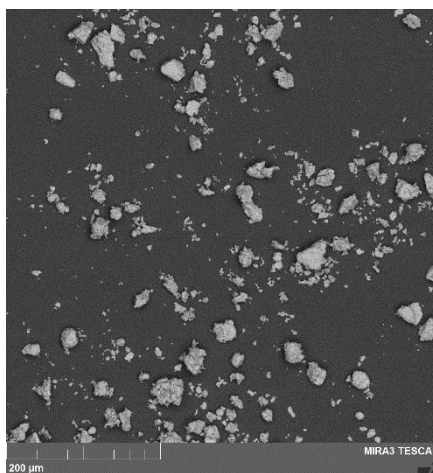


Рисунок 63 – Фотографии микроструктуры порошка АМШ, синтезированного при 1200 °С. Увеличение 700^x.

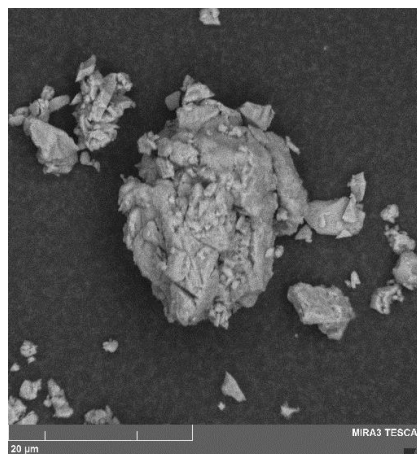


Рисунок 64 – Фотографии микроструктуры порошка АМШ, синтезированного при 1200 °С. Увеличение 8000^x.

По полученным изображениям можно сказать, что структура АМШ представлена большим количеством пластинчатых агломератов и агломератов неправильной формы, размер которых находится в диапазоне 5-20 мкм, а также агломератами со средним размером 50-70 мкм.

Также было проведено исследование гранулометрического состава синтезированного порошка шпинели, результаты которого показаны на рисунке 65.

Диапазон размеров агломератов находится в пределах от 0,1 до 35 мкм. На кривой регистрируются два пика с наивероятнейшим размером агломерированных частиц 3 мкм и 30 мкм.

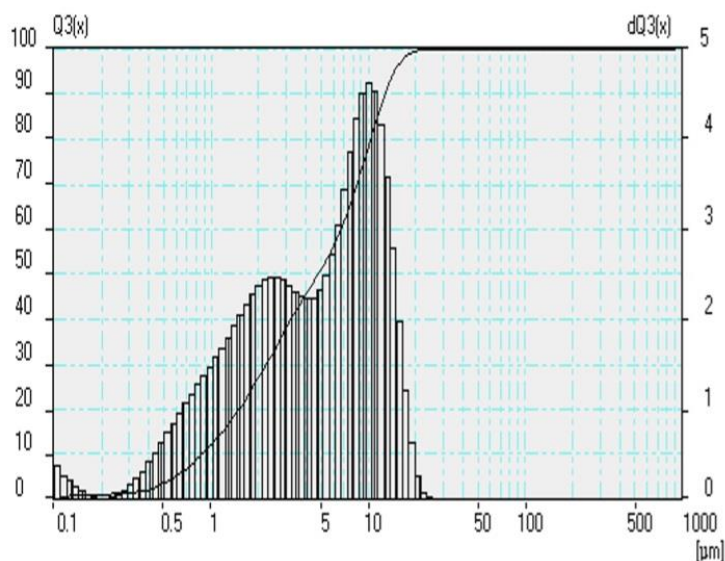


Рисунок 65 – Распределение частиц шпинели по размерам, $T_{\text{син}} = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Далее были отформованы заготовки и произведен выжиг ВСТ при температуре 1100 °С. Фазовый состав материала заготовок показан на дифрактограмме (рисунок 66).

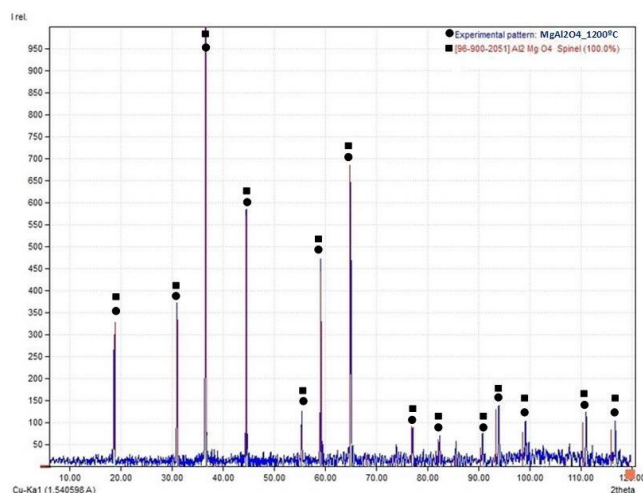


Рисунок 66 – Дифрактограмма порошка шпинели после удаления связки.

Дифрактограмма показывает наличие чистой фазы шпинели и отсутствие соединений бора. Это говорит о том, что борный ангидрид полностью испарился при температуре выжига связки 1100 °С. Также, результаты спектрального анализа алюмомагниевого шпинели после удаления ВТС (рисунок 67) подтверждают полное отсутствие оксида бора.

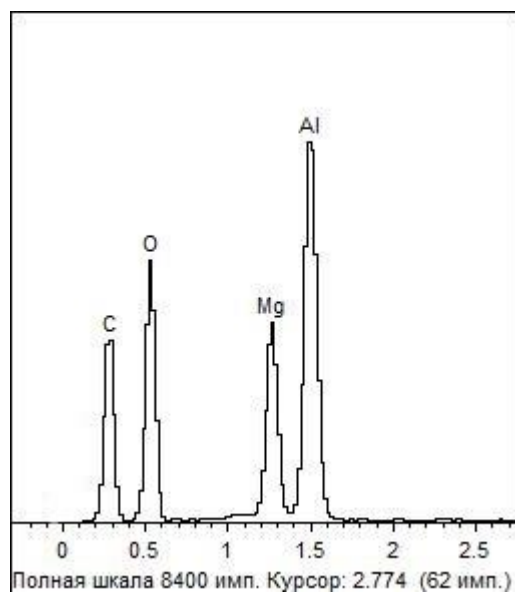


Рисунок 67 – Результат спектрального анализа материала после удаления связки.

Обжиг образцов производился таким же образом, что и случае рассмотрения порошка, полученного термолизом: вакуум, температуры 1700 и 1750 °С с выдержкой при максимальной температуре 3 ч.

На рисунке 68 (а-в) изображены результаты определения свойств изделий.

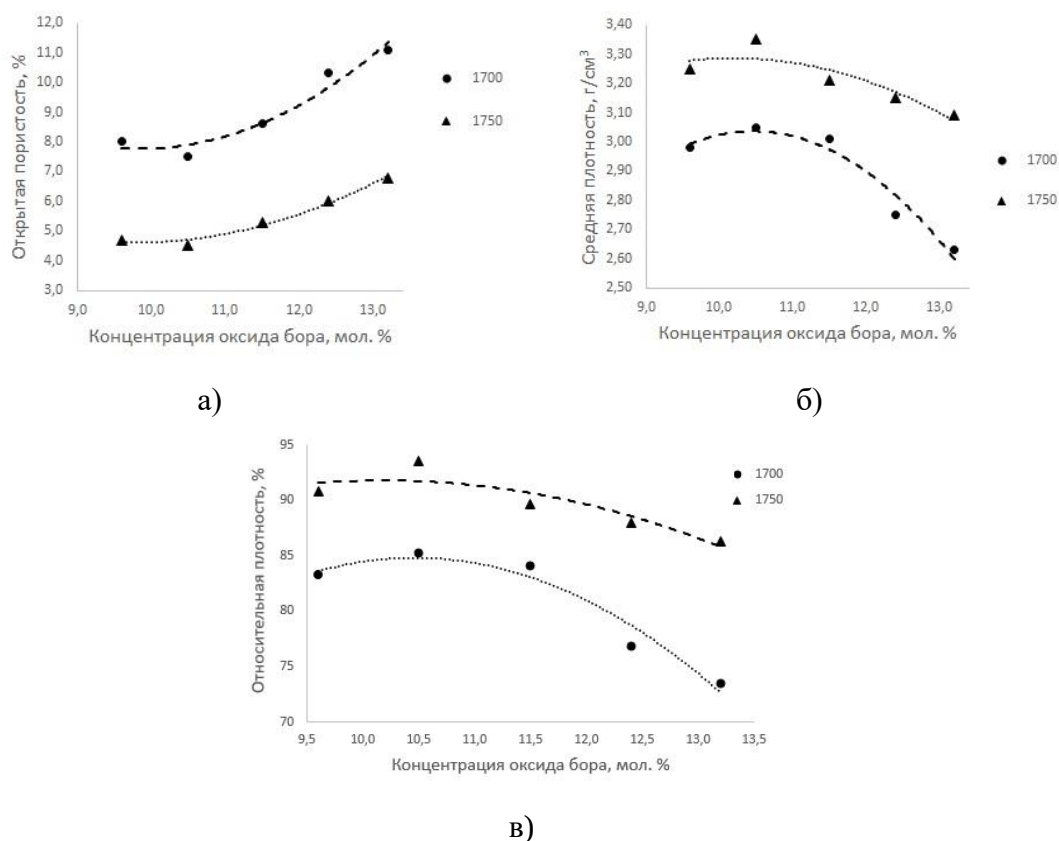


Рисунок 68 – Влияние концентрации оксида бора и температуры обжига на открытую пористость (а), среднюю плотность (б) и относительную плотность (в).

При увеличении концентрации B_2O_3 с 9,6 до 10,5 мол. % (с 5,0 до 5,5 мас. %) происходит уплотнение материала, а затем наблюдается значительный рост открытой пористости и уменьшение средней плотности, который связан с образованием значительного количества пор при испарении добавки. Максимальная относительная плотность образцов равна 94 %.

Ниже на рисунках 69 и 70 представлена микроструктура образцов после обжига при 1700 °С с концентрацией добавки оксида бора 10,5 мол. %.

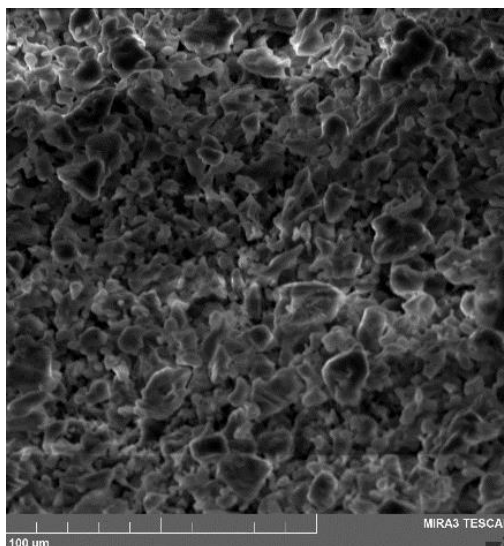


Рисунок 69 - Фотографии микроструктуры образца с добавкой 10,5 мол. % B_2O_3 , обожженных при 1700 °С. Увеличение 2300^x.

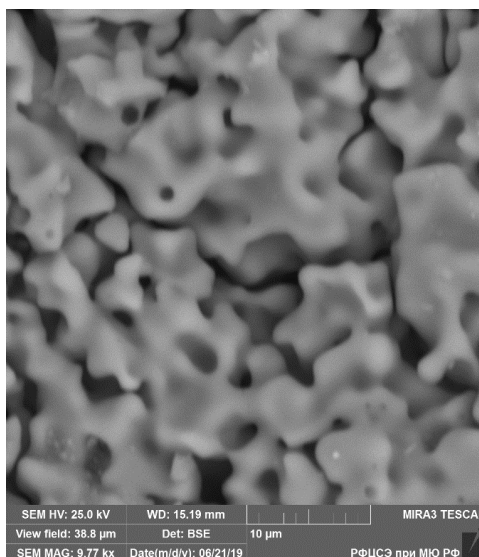


Рисунок 70 – Фотографии микроструктуры образца с добавкой 10,5 мол. % B_2O_3 , обожженных при 1700 °С.

Микроструктура керамики после обжига является неоднородной и представлена кристаллами неправильной формы размером до 20 мкм. Также отмечается наличие открытых межкристаллических пор размером до 50 мкм и внутрикристаллических пор размером до 1 мкм, что не позволяет получить высокие показатели светопропускания.

На рисунке 71 представлена микроструктура образцов после обжига с концентрацией добавки оксида бора 10,5 мол. %.

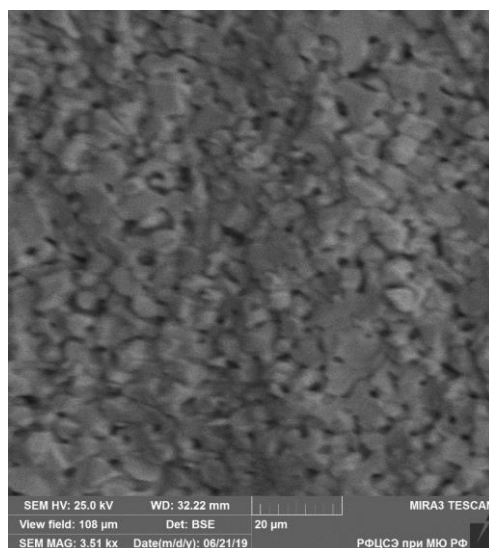


Рисунок 71 – Фотография микроструктуры образца с добавкой 10,5 мол. % B_2O_3 , обожженных при 1750 °С.

По результатам сканирующей электронной микроскопии можно сказать, что получена микроструктура с неравномерным распределением зерен размером 10-15 мкм, в отличие от структуры, наблюдаемой при обжиге на 1700 °С, в большом количестве присутствуют зерна неправильной формы. Также в структуре наблюдаются открытые межкристаллические и внутрикристаллические поры, которые могут понизить светопропускание керамики.

На рисунке 72 показаны результаты определения ТКЛР образца с содержанием добавки 10,5 мол. %.

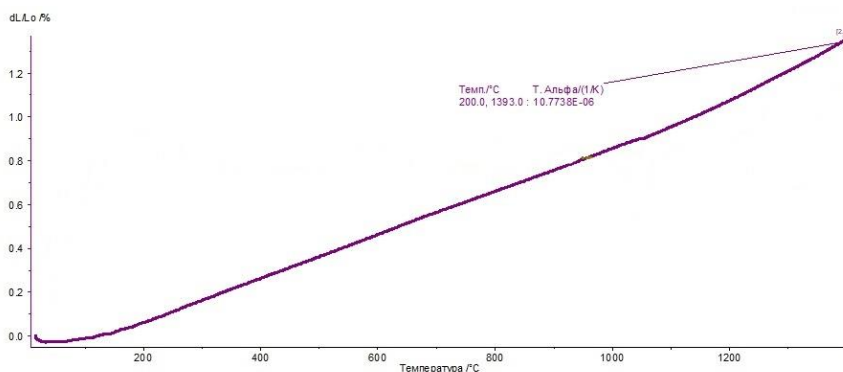


Рисунок 72 – Дилатометрическая кривая образца с добавкой 10,5 мол. % B_2O_3 , $T_{обж} = 1750$ °С.

По результатам определения коэффициента линейного расширения, можно также сказать, что данные соответствуют алюмомагниево-шпинели.

На рисунке 73 изображено светопропускание для образца с содержанием оксида бора 10,5 мол. %.

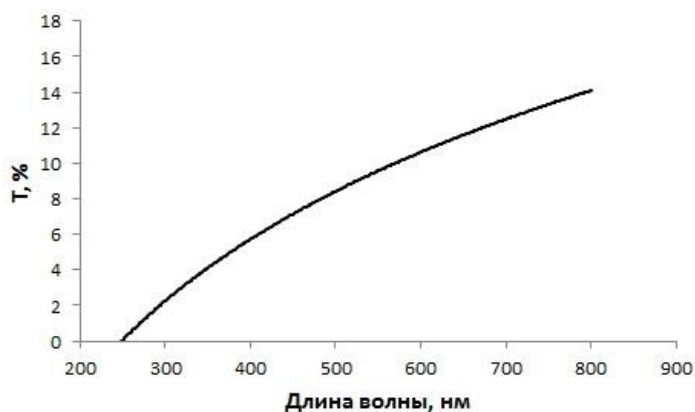


Рисунок 73 – Светопропускание керамики из алюмомагниево-шпинели с добавкой 10,5 мол %, $T_{\text{обж}} = 1750^\circ\text{C}$.

Значение светопропускания данного образца ниже в сравнении с образцом, полученным из шпинели, синтезированной методом термолиза, что может быть связано с более высоким уровнем пористости и низкой средней плотностью, а также менее упорядоченной структурой в случае получения шпинели соосаждением.

В ходе проведенных исследований было выявлено, что лучшими свойствами обладает керамика из алюмомагниево-шпинели, полученной методом термолиза, с добавкой оксида бора в количестве 9,6 мол. %. С увеличением температуры обжига значительно снижается пористость и повышается плотность образцов, что говорит о благоприятном влиянии повышения температуры ввиду улучшения спекания частиц.

По данным, приведенным на рисунке 74 (а-в) можно провести сравнительный анализ между методами синтеза порошков и оптимальными концентрациями добавки, используемыми в работе.

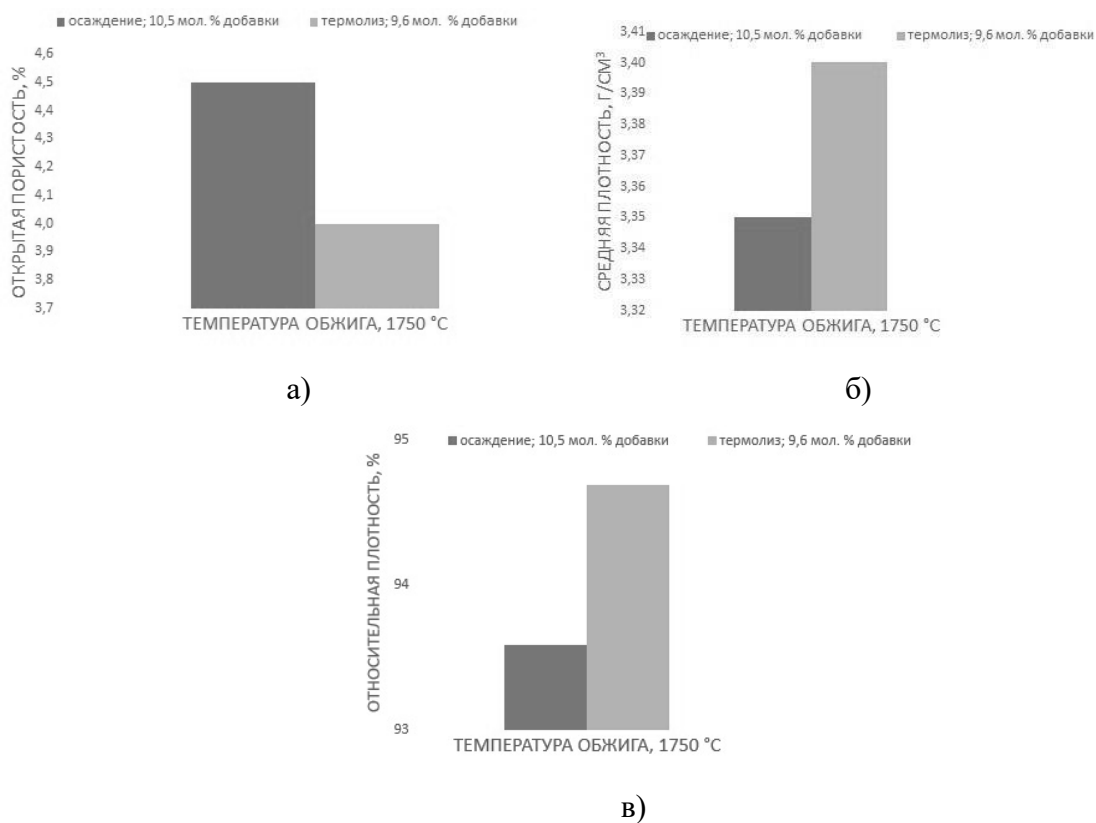


Рисунок 74 – Результаты определения открытой пористости (а), средней плотности (б) и относительной плотности (в) образцов с различным методом синтеза и содержанием добавки, обожженных при 1750 °С.

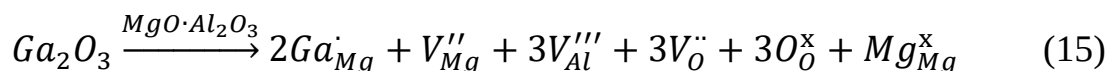
Порошки, полученные методом термического синтеза, позволяют получать более плотную керамику при меньшей концентрации оксида бора при условии равных температур синтеза и температур обжига. Таким образом, термолиз является более предпочтительным методом в целях получения плотной прозрачной керамики.

3.3. Керамика из алюмомагниевого шпинели с добавкой оксида галлия

Многочисленные исследования показывают, что эффективными активаторами спекания служат добавки, образующие в кристаллической решетке основного соединения различного вида дефекты, как, например, вакансии по кислороду или по катиону металла. Подобные добавки образуют твердые растворы замещения и/или внедрения в решетке.

Одним из вариантов интенсификации спекания керамики из алюмомагниевого шпинели является применение оксида галлия, который образует твердый раствор со шпинелью.

Можно предложить следующую схему дефектообразования при реакции оксида галлия с алюмомагниевого шпинелью (15):

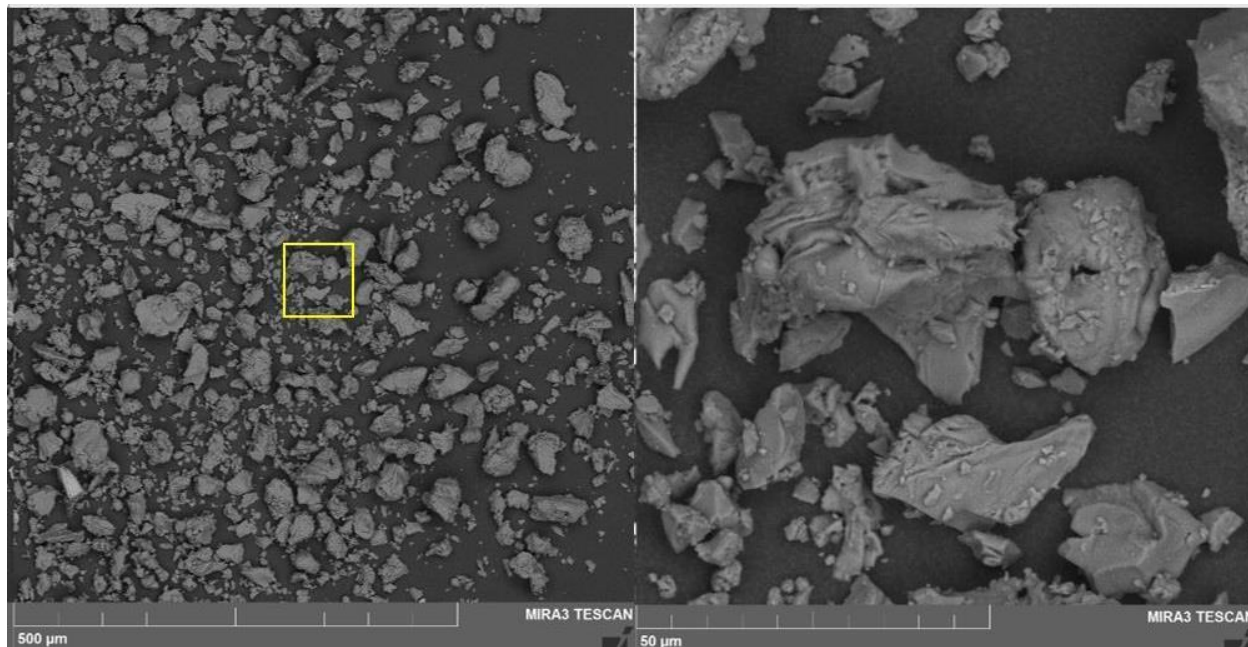


По данной реакции происходит образование вакансий кислороду, магнию и алюминию. Такое количество дефектов может благоприятно сказываться на процессе диффузионного массопереноса при спекании и позволит получать более плотный материал.

Данное исследование влияния оксида галлия на спекание и свойства керамики на основе $MgAl_2O_4$ является продолжением работ, ранее проводимых на кафедре Химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева. Было выявлено положительное влияние Ga_2O_3 в качестве уплотняющей добавки.

Высокодисперсные порошки двойного гидроксида магния-алюминия, являющиеся прекурсорами алюмомагнезимальной шпинели, синтезированы методом обратного гетерофазного соосаждения. В качестве исходных компонентов для синтеза использовали водные нитраты алюминия и магния ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

На рисунке 75 представлены фотографии микроструктуры порошка прекурсора микроструктуру представлена агломератами разной формы, состав порошка – полифракционный с размерами от 3 до 40 мкм.



а)

б)

Рисунок 75 – Фотографии микроструктуры порошка прекурсора.
Увеличение 550^x (а), 4500^x (б).

Полученный прекурсор подвергали помолу в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах в течение 15 мин в среде этанола, соотношение материал:мелющие тела:спирт = 1:3:2. Далее прекурсор термообработывали при температуре 1200 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч.

Данные рентгенофазового анализа (рисунок 76) подтверждают образование соединения стехиометрического состава алюмомагнезиальной шпинели как единственной кристаллической фазы.

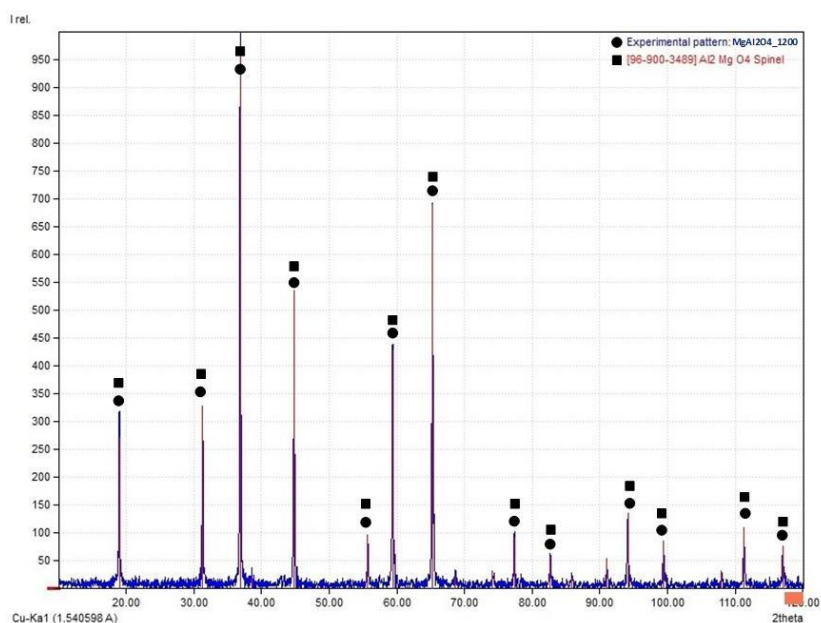


Рисунок 76 - Дифрактограмма MgAl_2O_4 , полученной при 1200 °С.

По результатам электронной микроскопии (рисунок 77), видно, что размер агрегатов шпинели варьируется от 1 до 30 мкм.

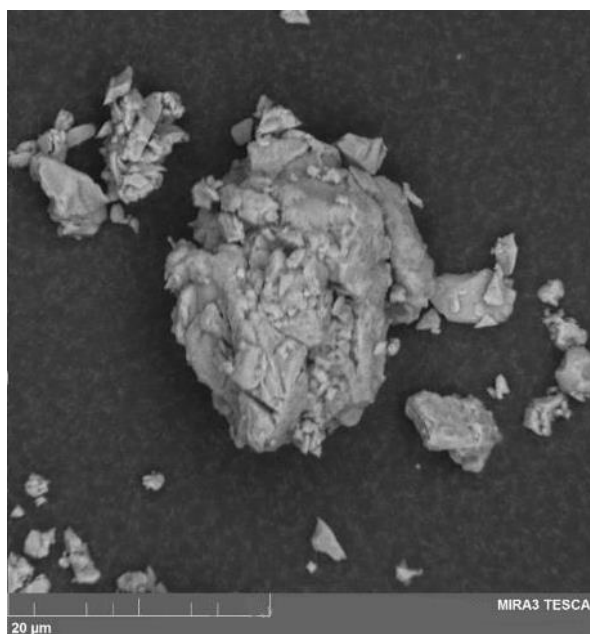


Рисунок 77 – Фотографии микроструктуры алюмомагниевого шпинели.
Увеличение 8300^x.

Добавку в виде соли нитрата галлия ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) в количестве 5,0 мол. % и 7,0 мол. % оксида галлия вводили на стадии измельчения

алюмомагнетитовой шпинели на планетарной мельнице в тефлоновых барабанах в течение 15 мин в среде этанола. В качестве мелющих тел использовали шары из оксида алюминия диаметром 7 мм. Суспензию высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С.

На рисунке 78 представлены фотографии распределения оксида галлия в шпинели. Можно увидеть агрегаты, которые состоят из порошинок размером до 5 мкм, наблюдается равномерное распределение добавки в объеме порошка.

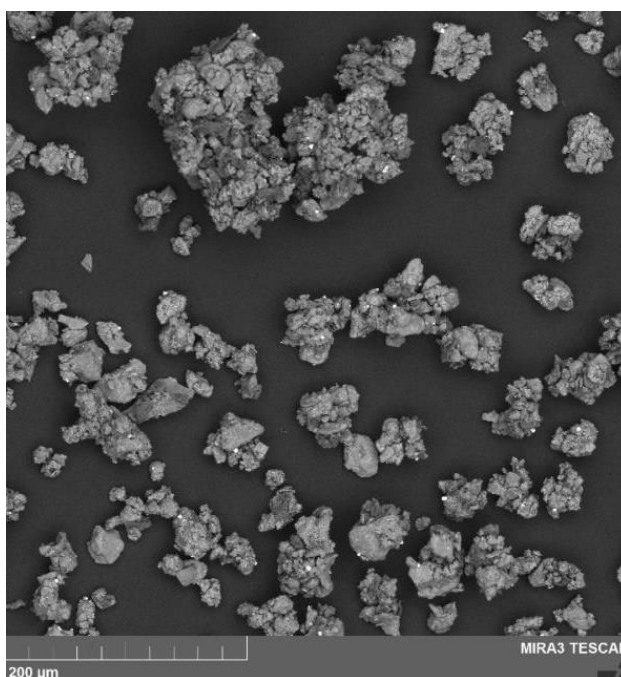


Рисунок 78 – Фотографии распределения оксида галлия в шпинели.

Увеличение 700^x.

Для определения режима обжига проводили дифференциальную сканирующую калориметрию состава, содержащего 7,0 мол. % Ga_2O_3 . Результаты ДСК представлены на рисунке 79.

По данным анализа ДСК можно предположить, что в интервале температур 50 - 1150 °С не происходит значительных изменений линейной усадки, в связи с этим обжиг в данном интервале температур можно проводить с высокой скоростью.

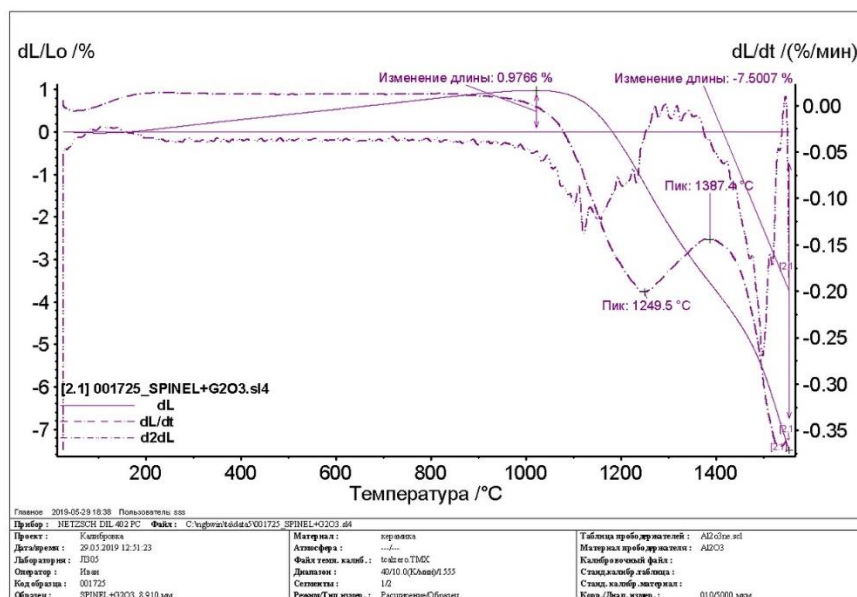


Рисунок 79 - Термогравиметрические и дифференциальные термические кривые состава, содержащего 7,0 мол. % Ga_2O_3 .

Режим обжига:

Нагрев до 1100 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью 6 град/мин;

От 1100 до 1700 $^{\circ}\text{C}$ (1750 $^{\circ}\text{C}$) – 1,5 град/мин;

Выдержка образцов при температуре 1700 $^{\circ}\text{C}$ (1750 $^{\circ}\text{C}$);

Охлаждение до 50 $^{\circ}\text{C}$ со скоростью 3,5 град/мин.

Предварительно производили выжиг временной технологической связки на воздухе при температуре 1100 $^{\circ}\text{C}$, а затем обжиг в вакууме при давлении $1,33 \cdot 10^{-5}$ Па при температурах 1700 $^{\circ}\text{C}$ и 1750 $^{\circ}\text{C}$ с выдержкой при конечной температуре в течение 3 часов.

Данные рентгенофазового анализа образцов после обжига (рисунок 80) подтверждают образование соединения оксида галлия и алюмомагниево-шпинели переменного состава.

Вводимая легирующая добавка не выделяется в виде самостоятельной фазы, что позволяет предположить образование твердого раствора в решетке алюмомагнезиальной шпинели.

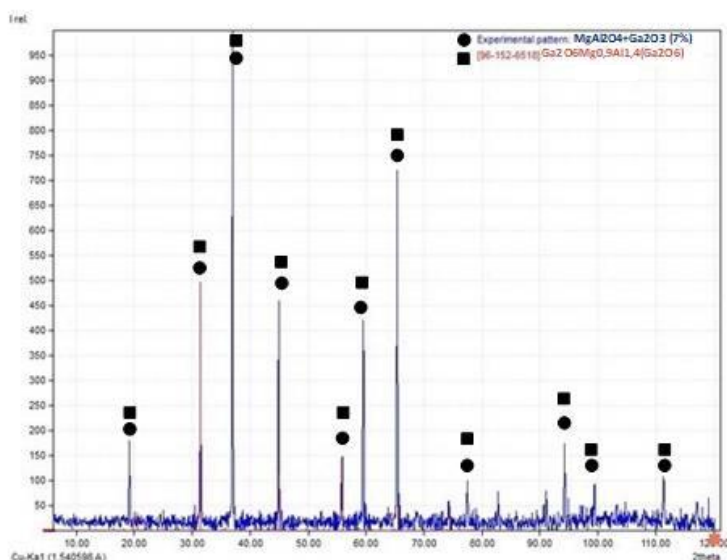


Рисунок 80 – Дифрактограмма твердых растворов Ga_2O_3 в MgAl_2O_4 .

Высокая дисперсность полученных порошков обеспечивает их активность к спеканию, что может приводить к активному припеканию частиц. Дальнейшее повышение температуры обжига и длительные выдержки в таком случае приведут к интенсивному росту кристаллов и замедлению процесса удаления закрытой пористости, образующейся на заключительной стадии спекания. Поэтому целесообразным является проведение синтеза твердых растворов при более высоких температурах.

В таблице 5 представлены свойства керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, легированной оксидом галлия, полученной при температуре обжига 1700°C .

Таблица 5 – Свойства керамики, полученной при температуре обжига 1700°C

Концентрация легирующей добавки (Ga_2O_3), мол. %	Средняя (кажущаяся) плотность, г/см^3	Относительная плотность, %	Открытая пористость, P_o , %
5,0	2,16	60	13,2
7,0	2,21	62	11,0

Лучшими свойствами обладает образец с добавкой 7,0 мол. % Ga_2O_3 .

Для образования твердого раствора оксида галлия со шпинелью добавку можно вводить несколькими способами. В исследовании рассматривалось введение данной добавки в количестве 7,0 мол. % в порошок уже синтезированной шпинели и в прекурсор шпинели. Синтез в обоих случаях проходил при температуре 1200 °С с выдержкой 2 ч. Далее спрессованные заготовки подвергались обжигу в вакууме при температуре 1750 °С с выдержкой 3 ч.

В таблице 6 сравнивается влияние температуры обжига на пористость и плотность.

Таблица 6 – Влияние температуры обжига на свойства образцов с 7,0 мол. % Ga₂O₃.

Температура, °С	Средняя (кажущаяся) плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Открытая пористость, P _o , %
1700	2,21	62	11,0
1750	3,24	91	4,5

Свойства полученных изделий приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Свойства керамики, полученной при температуре обжига 1750 °С.

Концентрация Ga ₂ O ₃ – 7,0 мол. %. Способ введения	Средняя (кажущаяся) плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Открытая пористость, P _o , %
В прекурсор шпинели	3,20	89	5,6
В синтезированный порошок шпинели	3,24	91	4,5

При исследовании метода введения уплотняющей добавки, ее концентрации и температуры обжига наиболее удовлетворительные результаты получены при введении оксида галлия в синтезированный порошок шпинели и температуре обжига 1750 °С. Относительная плотность такой керамики составляет 91 %.

На рисунке 81 представлен РФА образца после обжига при 1750 °С. По данным рентгенограммы, добавка оксида галлия образовала твердые растворы переменного состава со шпинелью.

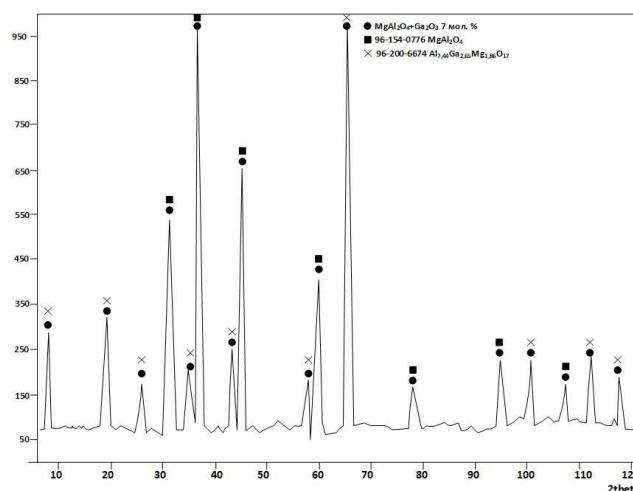


Рисунок 81 – Дифрактограмма образца из шпинели, легированной 7,0 мол. % оксида галлия.

На рисунке 82 представлена фотография микроструктуры образца из алюмомагнезиальной шпинели, легированной 7,0 мол. % оксида галлия, введенного после синтеза шпинели.

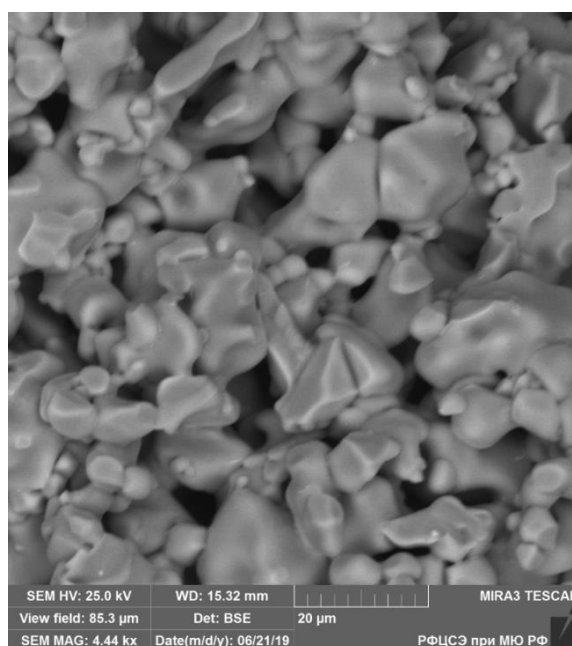


Рисунок 82 – Фотографии микроструктуры керамики из шпинели, легированной 7,0 мол. % оксида галлия.

Структура алюмомагниево-шпинели со спекающей добавкой оксида галлия полностью не сформирована. Размеры кристаллов варьируются от 5 до 20 мкм. Присутствует межкристаллическая пористость с размером пор до 10 мкм. Неравномерность получаемого порошка могла негативно сказаться на прозрачности получаемого материала.

На рисунке 83 изображен график светопропускания для образца с содержанием добавки оксида галлия 7,0 мол. %, введенной в синтезированный порошок шпинели.

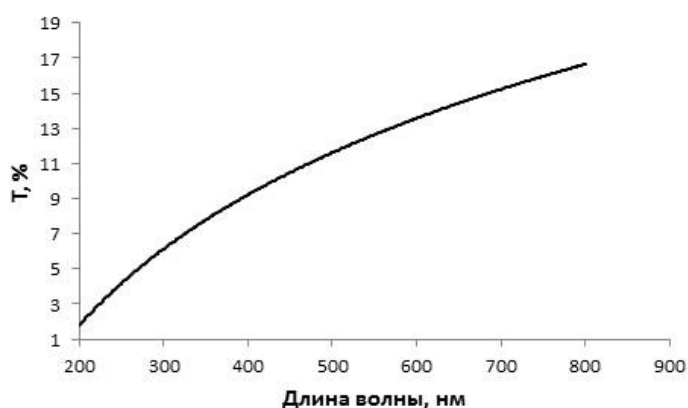


Рисунок 83 – Светопропускание керамики из алюмомагниево-шпинели с добавкой 7,0 мол % Ga_2O_3 , $T_{\text{обж}} = 1750^\circ\text{C}$.

На рисунке 84 представлена фотография образца керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, легированной оксидом галлия в количестве 7,0 мол. %.



Рисунок 84 – Фотография образца керамики на основе алюмомагнезиальной шпинели, легированной оксидом галлия.

Анализ полученных свойств позволяет сделать вывод, что более выгодным является способ введения спекающей добавки в синтезированный порошок АМШ, так как при таком методе удастся получить более плотную керамику. Также предпочтительнее применение более высокой температуры обжига.

3.4. Керамика из алюмомагниево́й шпинели с добавкой фторида лития

Действие фторида лития при спекании алюмомагниево́й шпинели несколько схоже с двумя вышеописанными добавками, но имеет отличие в том, что в случае применения LiF реализуется одновременно два механизма, интенсифицирующих процесс, а именно: образование расплава и прохождение жидкофазного спекания, а также реакция дефектообразования с MgAl_2O_4 , но в конечном счете спекающая добавка испаряется.

Исходя из этого, фторид лития является достаточно перспективной уплотняющей добавкой для керамики из АМШ.

Получение порошка алюмомагниево́й шпинели проводили согласно методике описанной ранее с применение обратного соосаждения нитратов магния и алюминия, синтез при температуре 1200 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч и дальнейшим помолом.

Синтезированный при 1200 °С порошок проанализировали с помощью рентгенофазового анализа. Данные приведены на рисунке 85.

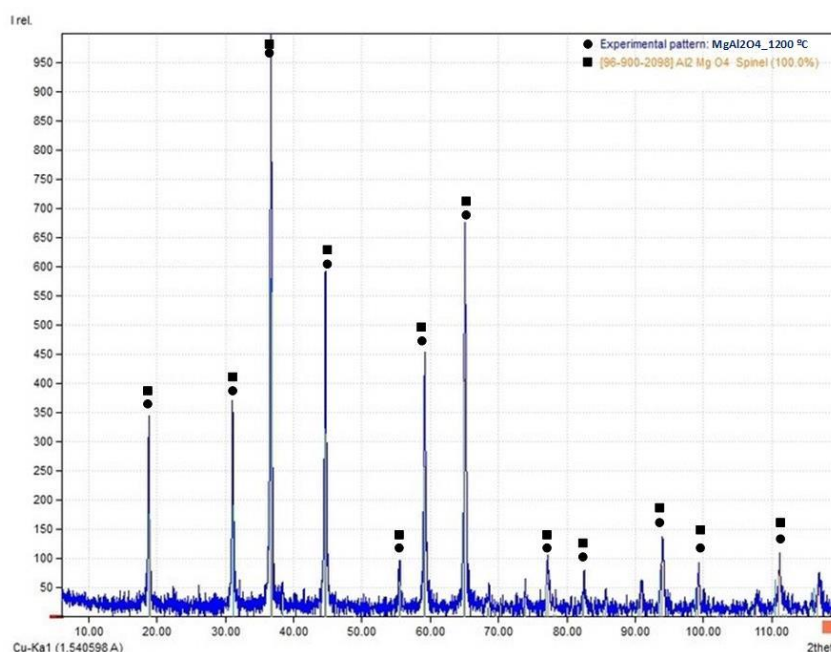


Рисунок 85 – Дифрактограмма порошка, синтезированного при 1200°C.

Данные рентгенограммы свидетельствуют о том, что полученный порошок является монофазным и содержит только фазу шпинели стехиометричного состава, что удовлетворяет поставленной задаче.

Микроструктура порошков показана на рисунках 86 и 87.

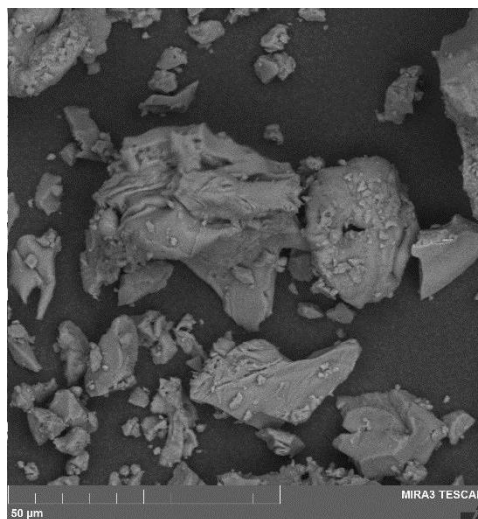


Рисунок 86 – Микроструктура порошка-прекурсора алюмомагниевого шпинели. Увеличение 4300^x.

Порошок-прекурсор достаточно агломерирован. Агрегаты размером около 40 мкм состоят из более мелких агрегатов изометричной формы размером от 5 до 20 мкм.

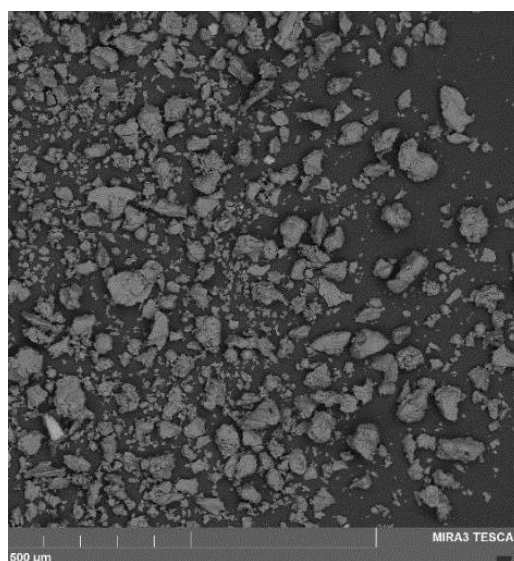


Рисунок 87 – Микроструктура порошка алюмомагниевого шпинели. Увеличение 550^x.

Анализируя микроструктуру порошка алюмомагниевой шпинели, можно сказать, что она представлена агломерированными частицами разной формы, состав порошка – полифракционный. Встречаются агрегаты различной формы и различного размера: сферические размером 50-70 мкм, пластинчатые размером до 70 мкм. Полифракционные порошки позволяют получать более плотную керамику, поэтому подобный разброс в размерах может положительно сказаться на спекание материала.

В синтезированный порошок вводился фторид лития, микроструктура которого представлена на рисунке 88.

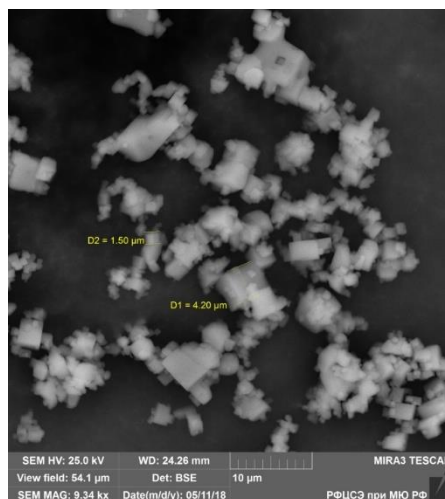


Рисунок 88 – Микроструктура порошка фторида лития.

Порошок состоит из кубических кристаллов. Размер частиц порошка изменяется от 1 до 5 мкм, что сопоставимо с размером частиц синтезированной шпинели, поэтому данный порошок не требует дополнительной обработки.

В порошок шпинели вводились различные концентрации уплотняющей добавки LiF: 2,6; 5,1; 7,7; 12,3; 15,0; 16,0; 18,3; 20,2 мол. % (0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 мас. % соответственно). Введение добавки производилось двумя способами: мокрым способом в среде спирта при соотношении материал:мелющие тела:спирт, равном 1:3:2, и сухим при соотношении материал:мелющие тела, равном 1:3. Мелющие тела из оксида алюминия.

После формования заготовок при 100 МПа выжигали временную технологическую связку при температуре 1100 °С. Обжиг в вакууме проводили при температурах 1650, 1700 и 1750 °С с выдержкой 3 ч.

Режим обжига:

Нагрев до 1100 °С со скоростью 6 град/мин;

От 1100 до 1700 °С (1750 °С) – 1,5 град/мин;

Выдержка образцов при температуре 1700 °С (1750 °С);

Охлаждение до 50 °С со скоростью 3,5 град/мин.

При 1650 °С производилось сравнение свойств в зависимости от способа введения добавки в шихту. Результаты представлены на рисунках 89 и 90.

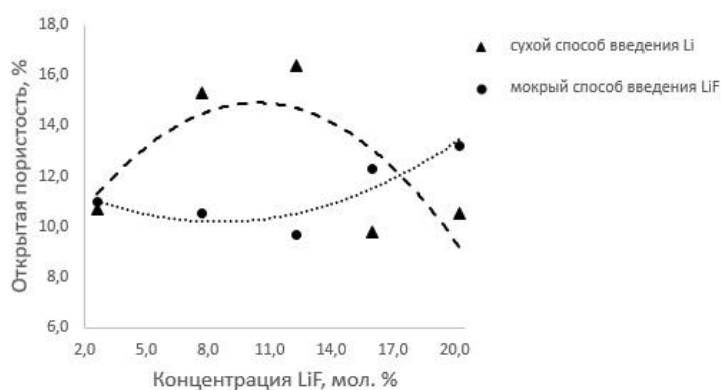


Рисунок 89 – Открытая пористость образцов, обожженных при 1650 °С.

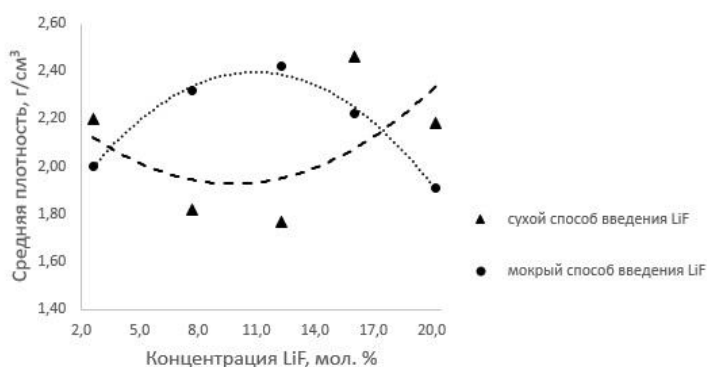


Рисунок 90 – Средняя плотность образцов, обожженных при 1650 °С.

Анализируя полученные графики, можно сделать следующие выводы. При введении фторида лития сухим способом не наблюдается четкой

зависимости изменения свойств керамики с увеличением концентрации. Это можно объяснить тем, что при сухом способе введения не удастся получить равномерного распределения добавки по всему объему порошка, что влечет за собой получение неравноплотности в материале. Данный вывод подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии (рисунок 91).

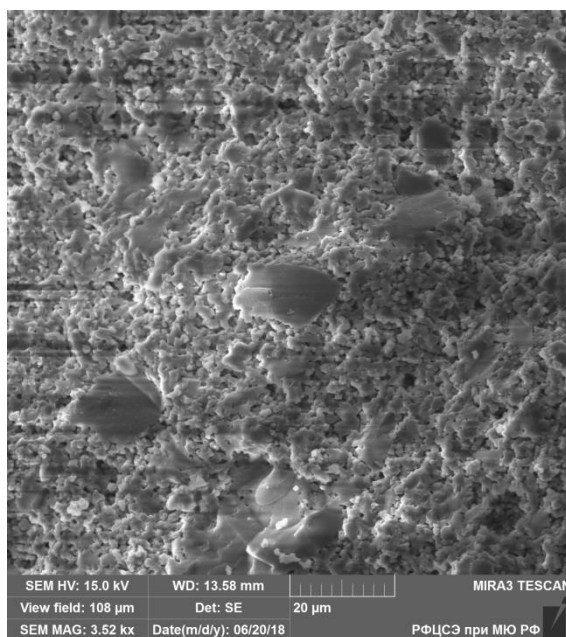


Рисунок 91 – Микроструктура образца, с добавкой, введенной сухим способом.

Микроструктура материала неоднородна, присутствуют крупные зерна размером до 20 мкм. Кроме того, наблюдается присутствие большого количества пор в керамике, что не позволяет достигать прозрачности.

Введение спекающей добавки мокрым способом способствует лучшему ее распределению и позволяет получать четкие зависимости пористости и плотности от концентрации LiF.

При увеличении содержания добавки наблюдается уплотнение материала, открытая пористость уменьшается, а средняя плотность увеличивается. Это объясняется тем, что при большем количестве фторида лития образуется большее количество расплава, который интенсифицирует процесс жидкофазного спекания, способствуя лучшему сближению частиц и,

как следствие, уплотнению материала. Затем при увеличении температуры данная добавки испаряется, и процесс идет по твердофазовому механизму.

На рисунке 92 представлена микроструктура образца, содержащего 12,3 мол. % LiF.

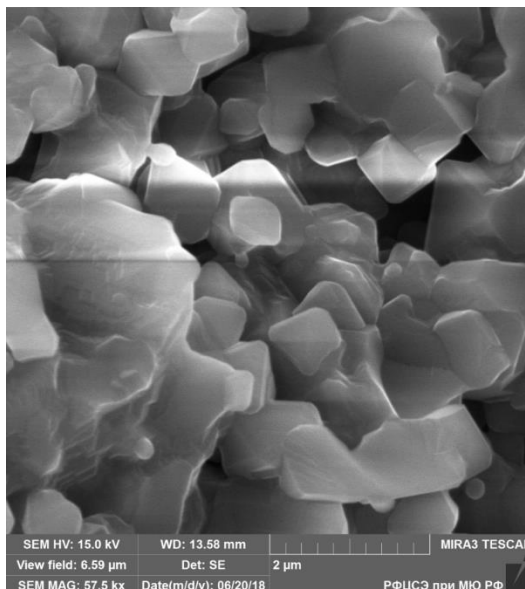


Рисунок 92 – Фотография микроструктуры образца керамики из АМШ, содержащей 12,3 мол. % LiF, обожженной при 1650 °С.

После спекания материал образован зернами со структурой, близкой к кубической, размером до 5 мкм. Материал неплотнспекшийся, на фотографии СЭМ заметно присутствие пор, что может отрицательно сказываться на прозрачности изделия.

Полученная керамика не обладает высоким уровнем светопропускания, что связано с достаточно высоким значением открытой пористости (9,7 %).

При температуре 1650 °С не удастся получить высокоплотный материал, поэтому следующим шагом в работе рассматривается повышение температуры обжига до 1750 °С. Концентрации спекающей добавки от 2,6 до 20,2 мол. %.

Так как введение спекающей добавки сухим способом не показало удовлетворительных результатов, введение осуществлялось мокрым способом по технологии, рассмотренной ранее.

Фторид лития образует расплав при температурах порядка 845-850 °С. С целью выявления распределения добавки в образцах была проведена микроскопия заготовок с содержанием 12,3 мол. % LiF, которые подвергали термообработке при 850 °С с выдержкой 1 ч (рисунок 93).



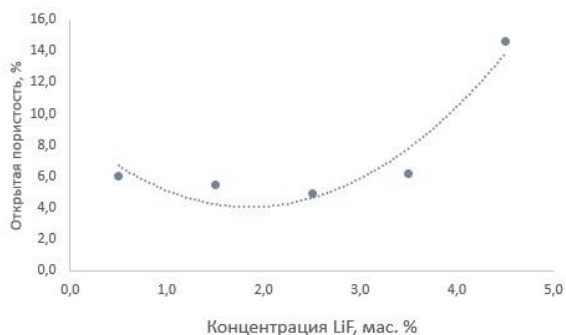
Рисунок 93 – Фазовый контраст микроструктуры керамики с добавкой LiF при температуре обжига 850 °С.

Можно отметить довольно равномерное распределение спекающей добавки в материале.

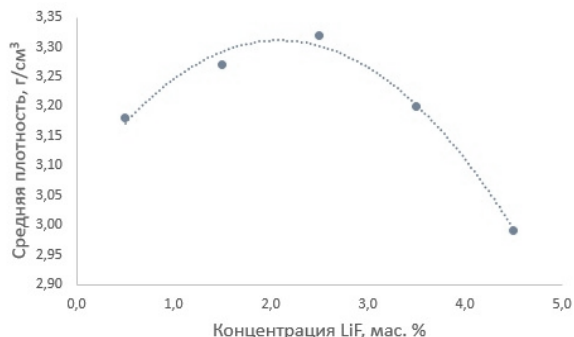
Результаты определения свойств керамики показаны на рисунке 94 (а-в).

По данным проведенных обжигов можно сделать вывод о том, что оптимальная концентрация фторида лития, при которой достигнуто максимальное уплотнение, в обоих случаях составляет 12,3 мол. %. Подобный характер кривых изменения пористости и плотности можно объяснить тем, что при содержании LiF менее 12,3 мол. % не происходит значительного уплотнения на стадии припекания, и на конечной стадии спекания оставшиеся поры не залечиваются. Введение добавки свыше

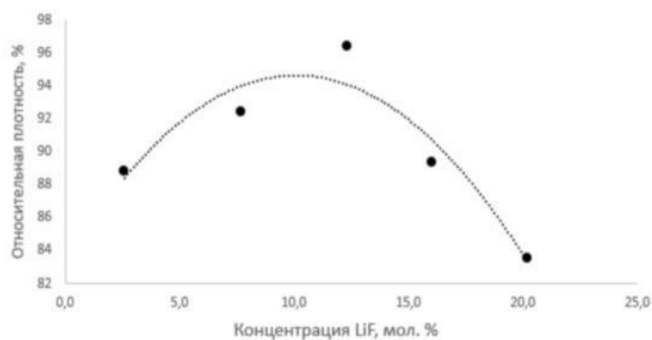
12,3 мол. % способствует образованию расплава в большом количестве. В результате расплав при испарении оставляет большое количество пор, и материал не спекается до плотного состояния.



а)



б)



в)

Рисунок 94 – Влияние концентрации добавки LiF на свойства керамики из АМШ, температура обжига 1750 °С.

Следует также отметить положительное влияние увеличения температуры обжига.

На рисунке 95 представлены фотографии микроструктуры образца, обожженного при 1750 °С с добавкой фторида лития в количестве 12,3 мол. %.

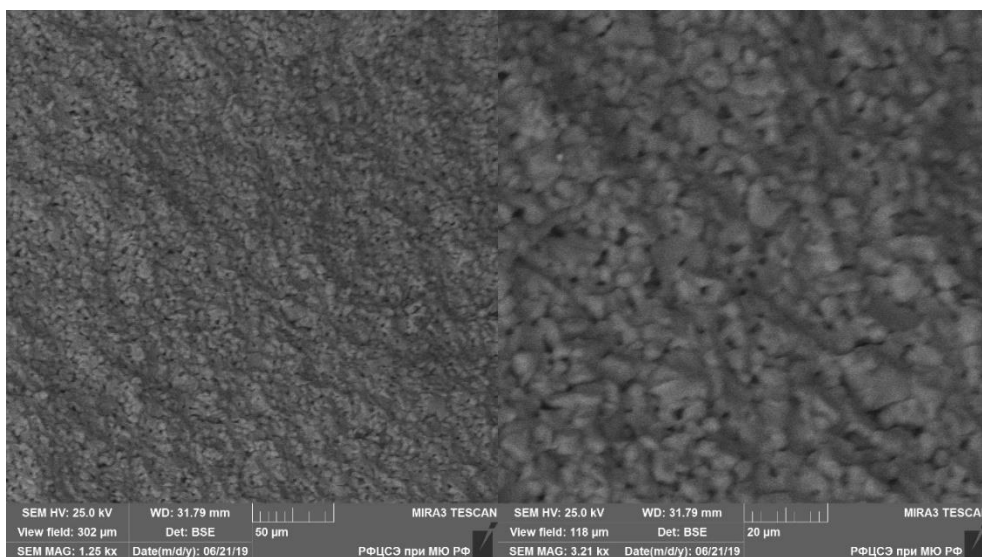
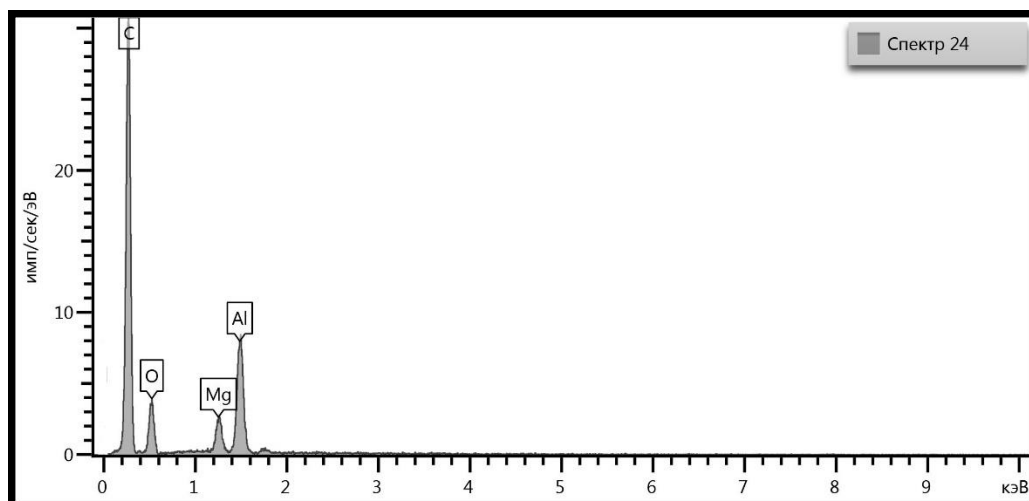


Рисунок 95 – Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов со спекающей добавкой в количестве 12,3 мол. % после обжига при 1750 °С.

При анализе микроструктуры керамики можно сделать следующие выводы. Присутствуют близкие по размеру и форме кристаллы. Размер варьируется от 2 до 10 мкм. Так же можно сказать о том, что присутствует большое количество пор размером до 10 мкм, поры преимущественно межкристаллические.

Вопрос вызывает поведение спекающей добавки при высоких температурах. Фторид лития можно отнести к испаряющимся добавкам, однако, данные литературного обзора свидетельствуют о прохождении реакции дефектообразования между MgAl_2O_4 и LiF (реакция (8)). В таком случае удаления добавки довольно затруднено выходом из кристаллической решетки.

На рисунке 96 приведены результаты спектрального анализа образца после вакуумного обжига при температуре 1750 °С.



б)

Рисунок 96 – Спектр образца с добавкой 12.3 мол. % LiF, $T_{\text{обж}}=1750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

По результатам данного исследования можно сказать, что в химическом составе изделия после обжига отсутствует фтор, и материал образован магнием, алюминием и кислородом (наличие углерода связано с процедурой напыления поверхности образца при пробоподготовке). В связи с этим можно предположить, что фторид лития полностью испарился после термообработки. В противном случае наблюдалось бы присутствие в составе фтора, так как в ходе реакций (2)-(7) в системе обязательно образуются фториды (MgF_2 , LiF).

При увеличении температуры с 1650 до 1750 $^{\circ}\text{C}$ происходит увеличение средней плотности с 3,32 г/см³ до 3,45 г/см³ и уменьшение открытой пористости с 4,9 % до 3,5 %. Достигается относительная плотность материала 96 %.

На рисунке 97 приведено дилатометрическое исследование.

Значение ТКЛР при температуре 1397,5 $^{\circ}\text{C}$ составляет $11,4 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Данная величина несколько выше теоретического значения ТКЛР для шпинели ($9 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Такое увеличение α может быть связано с образованием более плотной структуры шпинели в процессе дефектообразования с участием фторида лития в ходе спекания.

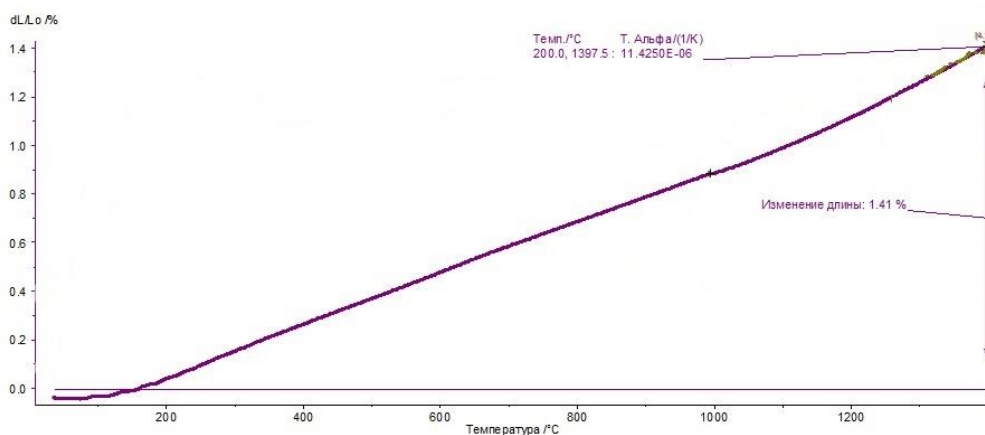


Рисунок 97 – Дилатометрическая кривая для образца шпинели с добавкой 12,3 мол % LiF, $T_{\text{обж}} = 1750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рисунке 98 изображено изменение светопропускания с изменением длины волны.

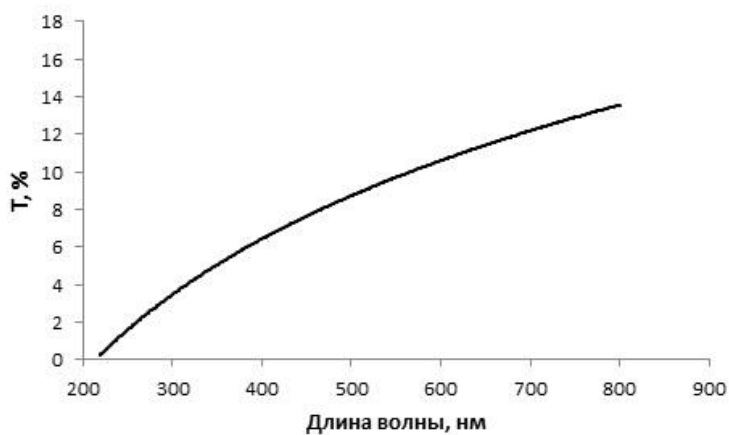


Рисунок 98 – Светопропускание керамики из алюмомагниевого шпинели с добавкой 12,3 мол % LiF, $T_{\text{обж}} = 1750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

По равномерному монотонному увеличению светопропускания можно сказать, что получен материал с равномерной структурой, максимум светопропускания достигается в видимой области.

На рисунке 99 показан образец керамики со спекающей добавкой в количестве 12,3 мол. % после обжига при $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Рисунок 99 – Образец керамики из АМШ, добавка LiF 12,3 мол %, температура обжига 1750 °С.

Полученный образец обладает невысоким уровнем светопропускания, что может быть связано с большим количеством пор в материале.

В дальнейшем целесообразным является регулирование параметров обжига изделий, а также изменение концентрации спекающей добавки.

Также для образцов составов, обладающих наиболее удовлетворительными керамическими свойствами и светопропусканием, определяли микротвердость по Виккерсу. Для керамики из АМШ с добавкой оксида бора 9,6 мол. % $HV=(11,4\pm0,6)$ ГПа, для керамики в добавкой оксида галлия 7,0 мол. % $HV=(13,1\pm0,7)$ ГПа, для керамики с добавкой фторида лития 12,3 мол. % $HV=(11,3\pm0,5)$ ГПа. Полученные данные близки по значению к литературным данным, из чего можно заключить, что получена керамика из алюмомагниево-шпинели с микроструктурой, образованной кристаллами, близкими к идеальным, а низкие значения светопропускания обусловлены наличием закрытой межкристаллической и открытой пористости.

Выводы

1. В результате работы выявлено влияние температуры синтеза порошка на параметр кристаллической решетки, фазовый состав и микроструктуру алюмомагниевого шпинели. При увеличении температуры с 1000 до 1200 °С наблюдается увеличение параметра решетки, что приводит к совершенствованию структуры. Определены технологические параметры синтеза порошков алюмомагниевого шпинели стехиометрического состава (температура 1200 °С, выдержка 2 ч), позволяющие получать порошки, удовлетворяющие требованиям для создания прозрачной керамики.

2. Установлено, что синтез АМШ методом термолиза из солей и гидроксидов по сравнению с предварительным получением прекурсора шпинели способом обратного соосаждения дает возможность получения менее дефектных порошков, что в данном случае является преимуществом, так как обеспечивает равномерное распределение вводимых добавок.

3. Определены характеры зависимостей физико-химических свойств керамики на основе АМШ от концентрации спекающих добавок. Выявлено и подтверждено, что B_2O_3 действует по испаряющемуся механизму и не образует соединений с основной фазой, активируя процесс спекания по жидкофазному механизму на начальных стадиях.

4. Выявлено, что Ga_2O_3 образует твердый раствор с $MgAl_2O_4$, что позволяет интенсифицировать спекание и получить более плотный материал. Изучено влияние концентрации и способа введения добавки Ga_2O_3 на пористость и плотность керамики. Установлено и подтверждено, что увеличение концентрации оксида галлия в твердом растворе параллельно с увеличением температуры обжига приводит к снижению открытой пористости и повышению средней плотности керамики за счет более интенсивных процессов диффузионного массопереноса на границах зерен и сдерживающего влияния спекающей добавки на рост кристаллов.

5. Рассмотрено и определено влияние на спекание керамики из АМШ фторида лития. Механизм действия данной добавки можно рассматривать как комбинированный ввиду того, что, помимо образования расплава при спекании и интенсификации жидкофазного спекания при дальнейшем испарении, LiF также образует твердый раствор со шпинелью, тем самым способствует образованию дефектов кристаллической решетки и более полному прохождению спекания по твердофазному механизму.

6. Получены образцы керамики на основе алюмомагниево-шпинели, обладающие светопропусканием, имеющие следующие характеристики: $\rho_k=3,24$ г/см³, $P_O=4,5$ %, $\rho_{отн}=91$ %, $HV=(13,1\pm0,7)$ ГПа (добавка Ga₂O₃, 7,0 мол. %), $\rho_k=3,40$ г/см³, $P_O=4,0$ %, $\rho_{отн}=94$ %, $HV=(11,4\pm0,6)$ ГПа (добавка B₂O₃ 9,6 мол. %), $\rho_k=3,45$ г/см³, $P_O=3,5$ %, $\rho_{отн}=96$ %, $HV=(11,3\pm0,5)$ ГПа (добавка LiF, 12,3 мол. %).

7. Подтверждено по данным микротвердости, что получена керамика с кристаллами, близкими к совершенным, а низкие значения светопропускания связаны с присутствием закрытых межкристаллических и открытых пор. С целью получения более плотного материала с высоким светопропусканием в дальнейшем целесообразным является исследование влияния времени выдержки при различных температурах на свойства керамики на основе алюмомагниево-шпинели, а также более подробное изучение процессов дефектообразования оксида галлия и фторида лития с алюмомагниево-шпинелью.

Список использованных источников

1. **Suárez, M.** Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials / Suárez M., Fernández-Camacho A., Torrecillas R., Menéndez J. L. // Sintering of Ceramic. - New Emerging Techniques. - 2012. - P. 527-552.
2. **Лукин, Е.С.** Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития / Лукин Е.С., Попова Н.А, Глазачев В.С., Павлюкова Л.Т., Куликов Н.А. // Конструкции из композиционных материалов. - 2015. - №3. - С. 24-36.
3. **Кобылкин, И.Ф.** Материалы и структуры легкой бронезащиты / Кобылкин И.Ф., Селиванов В.В. - МГТУ им. Н.Э Баумана. - 2014. - 192 с.
4. **Pallet, P.J.** Transparent armor / Pallet P. J., Gilde G. A., Dehmer P. G. // The AMPTIC Newsletter. - 2000. - Vol. 4. - № 3. - P. 1-6.
5. **Сайт компании Coorstek.** [электронный ресурс]. – URL: <https://www.coorstek.com>. Дата обращения 14.12.2018.
6. **Сайт компании Ceramtec.** [электронный ресурс]. – URL: <https://www.ceramtec.com> Дата обращения 14.12.2018.
7. **Сайт компании Surmet.** [электронный ресурс]. – URL: <http://surmet.com>. Дата обращения 14.12.2018.
8. **Сайботалов, Г.М.** Использование Броневой Керамики для защиты агрегатов ракетных комплексов / Сайботалов Г.М., Баранов М.Е. // Решетневские чтения: материалы XVIII Междунар. Науч. Конф., посвящ. 90-летию со дня рождения генер. Конструктора ракет.-космич систем акад. М.Ф. Решетнева, - Сиб. Гос. Аэрокосмич. Ун-т. Красноярск. - Ч.1. - 2014. - С. 333-335.
9. **Шаскольская, М.П.** Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп / Шаскольская М.П. – М.: Высш. Шк. – 1984. – 376 с.
10. **Батти, Х.** Минералогия для студентов / Батти Х., Принг А. – М.:Мир. – 2001. – 429 с.

11. **База данных МИНКРИСТ** [электронный ресурс]. – URL: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/> (дата обращения: 08.04.2016).
12. **Торопов, Н.А.** Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Ланин В.В., Курцева Н.Н. – Изд. «Наука». – Ленингр. отд. – Л. – 1969. – 822 с.
13. **Горшков, В.С.** Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. – М.: Высш. шк. – 1988. – 400 с.
14. **Braulio, A.L.** Spinel-containing alumina based refractory castables / Braulio A.L., Rigaud M., Buhr A., Parr C., Pandolfelli V.C. // *Ceramics International*. - 2011. - Vol. 37. - № 6. - P. 1705-1724.
15. **Файков, П.П.** Синтез и спекаемость порошков в системе $MgO-Al_2O_3$, полученных золь-гель методом: Дис. к.т.н. / П.П. Файков // РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М. – 2007. – 165 с.
16. **Mazzonia, A.D.** Formation and sintering of spinels ($MgAl_2O_4$) in reducing atmospheres / Mazzonia A.D., Sainzb M.A., Caballerob A., Aglietti E.F. // *Materials Chemistry and Physics*. — 2002. Vol. 78. – P. 30-37.
17. **Nakagama, Z.** Effect of corundum/periclase sizes on expansion behavior during synthesis of spinel / Nakagawa Z., Enemoto Yi In-Suk, Asano K. // *Proceedings UNITECR'95*. – 1995. – P. 379-386. –
18. **Wagner, C.** / Wagner C., Physik,Z. // *Chem.* – 1936. – B34. P. 309–316.
19. **Yuan, Y.** Synthesis of $MgAl_2O_4$ Spinel Nanometer Powder via Biology Polysaccharide Assisted Sol-Gel Process / Yuan Y., Zhang S., You W. - *J. Sol-Gel Sci.* – 2004 - Vol. 30. – P. 223–227.
20. **Ye, G.** Synthesis of $MgAl_2O_4$ by Gelatin Method: Effect of Temperature and Time of Calcination in Crystalline Structure / Ye G., Oprea G., Troczynski T. - *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – Vol. 88(11). – P. 3241–3244.

21. **Мамонова, Д.В.** Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: Дис. к.х.н. / Д.В. Мамонова // СПбГУ. – Санкт-Петербург. – 2015. – 136 с.
22. **Лукин, Е.С.** Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой структурой. Часть I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. - 1996. - № 1. - С. 5-14.
23. **Hana, D.** Effect of polymorphism of Al_2O_3 on the sintering and microstructure of transparent $MgAl_2O_4$ ceramics / Hana D., Zhanga J., Liuc P., Wang S. // Optical Materials. – 2016. – P. 1-4.
24. **Выдрик, Г.А.** Прозрачная керамика / Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. – М.: Энергия. – 1980. – 96 с.
25. **Ковтуненко, П.В.** Влияние γ -нестехиометрии на обращение шпинели / Ковтуненко П.В. // Стекло и керамика. - 1997. - №8. - С. 12 –17.
26. **Лукин, Е.С.** Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики. Учебное пособие / Лукин Е.С. – М. – МХТИ им. Д.И. Менделеева. – 1982. – 36 с.
27. **Мартюхова, Д.А.** Влияние условий золь-гель синтеза на свойства покрытий для флоат-стекла / Мартюхова Д.А., Скрозникова В.В., Попович Н.В. // X Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии: матер. конгр. – М., 2014 – С. 65 – 67.
28. **Борщишин, И.Д.** Синтез алюмомагнезиальной высокодисперсной шпинели цитратно-гелевым методом / Борщишин И.Д., Луцюк И.В., Вахула Я.И., Кочубей В.В. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. - №10. – С 32-34.
29. **Лукин, Е.С.** Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой структурой. Часть I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики / Лукин Е.С. // Огнеупоры и техническая керамика. - 1996. - № 2. - С. 9-18.

30. **Попов, В.В.** Закономерности синтеза нанокристаллических порошков MgAl_2O_4 методом соосаждения / Попов В.В., Петрухин В.Ф., Коровин С.А. // Сборник материалов НАНО. – М.: ИМЕТ РАН. – 2013. – С.75.

31. **Ледовская, Е. Г.** Низкотемпературный синтез магний-алюминиевой шпинели / Ледовская Е. Г., Габелков С.В., Литвиненко Л. М., Логвинков Д.С., Миронова А.Г., Одейчук М.А., Полтавцев Н.С., Тарасов Р.В. // Вопросы атомной науки и техники. – 2006. - №1. – С. 160-163.

32. **Габелков, С.В.** Фазовые превращения при низкотемпературном синтезе MgAl_2O_4 / Габелков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С., Курило Ю.П., Старолат М.П., Андриевская Н.Ф., Миронова А.Г., Ледовская Е.Г., Литвиненко Л.М., Белкин Ф.В. – Неорганические материалы. – 2007. - №4. – с. 462-470.

33. **Галимов, Г.Г.** Исследование влияния разницы температур разложения исходных соединений до оксидов магния и алюминия на интенсивность реакции образования шпинели / Галимов Г.Г., Сидоров А.Ю., Никифоров А.А. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2014. - №9. – С.21-26.

34. **Jander, W.** Reactions in solid states at room temperature, I. Announcement the rate of reaction in endothermic conversions / Jander W, Anorg, Z. // Allg. Chem. – 1927. – Vol.130. – P. 1-30.

35. **Белых, Г.И.** Структурные и механические свойства оптической керамики из магний-алюминиевой шпинели / Белых Г.И., Грицын В.Т., Удалова Л.В. // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. - №3. – С.101-107.

36. **Ikesue, A.** Fabrication of polycrystalline transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method / Ikesue A., Furusato I., Kamata K. // J Am Ceram Soc. – 1995 - Vol.78. – P. 225-228.

37. **Li, H.** Fabrication of transparent cerium-doped lutetium aluminum garnet (LuAG:Ce) ceramics by a solid-state reaction method / Li H., Liu X., Huang L. // J Am Ceram Soc. – 2005 - Vol.88. – P. 3226-3228.

38. **Li, H.** Fabrication of transparent Ce:LuAG ceramics by a solid-state reaction method / Li H., Liu X., Huang L. // J Inorg Mater. – 2006. - Vol.21. – P. 1161-1166.
39. **Wu, Y.** Fabrication of transparent Yb, Cr:YAG ceramics by a solid-state reaction method / Wu Y., Li J., Qiu F., Pan Y., Liu Q., Guo J. // Ceram Int. – 2006. - Vol.32. – P. 785-788.
40. **Obradovic, N.** The effect of mechanical activation on synthesis and properties of MgAl₂O₄ ceramics / Obradovic N., Fahrenholtz W.G., Filipovic S., Kosanovic D., Dapcevic A., Dordevic A., Balac I, Pavlovic V.B. // Ceramics International. – 2019. – Vol.45 – P. 12015-12021.
41. **Тода, Г.** Прозрачная поликристаллическая керамика. / Тода Г. // Перевод с японского языка статья из журнала «Кагаку то когё» – 1979. – Т.31. - №9. – С. 714-716.
42. **Ikesue, A.** Ceramic laser materials / Ikesue A., Aung Y.L. // Nat Photonics. – 2008. – V.2. – P. 721–727.
43. **Мияути, К.** Спекание прозрачной керамики. / Мияути К., Тода Г. // Перевод с японского языка статья из журнала «Сэрамиккусу». – 1979. – Т.12. - №1. – С.13-23.
44. **Лукин, Е.С.** Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой структурой. Часть II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики / Лукин Е.С. // Огнеупоры и техническая керамика. - 1996. - № 4. - С. 2-13.
45. **Lepkova, D.** Effect of additives on the firing and the properties of magnesium spinel ceramics / Lepkova D., Baatarjav A., Pavlova L. // Interceram. – 1993. - Vol.42. – P. 89-92.
46. **Sarkar, R.** Effect of additives on the densification of re-action sintered and presynthesised spinels / Sarkar R., Das S.K., Banerjee G. // Ceram. Int. – 2003. - Vol.29. – P. 55-59.

47. **Quenard, O.** Zirconia-spinel composites. Part I: synthesis of powders and dense materials / Quenard O., Laurent C., Peigney A., Rousset A. // Mater. Res. Bull. – 2000. - Vol.35. – P. 1967-1977.
48. **Quenard, O.** Zirconia-spinel composites. Part II: synthesis of powders and dense materials / Quenard O., Laurent C., Peigney A., Rousset A. // Mater. Res. Bull. – 2000. - Vol.35. – P. 1979-1987.
49. **Sarkar, R.** Effect of AlF_3 on spinel formation / Sarkar R., Mukherjee S., Ghosh A. // Ind.Ceram. – 2008. - Vol.28. – P. 33-36.
50. **Sarkar, R.** Reaction sintering of magnesium aluminates: effect of MgSO_4 / Sarkar R., Pal T.K., Banerjee G. // Am. Ceram. Soc. Bull. – 2003. - Vol.82. – P. 9601-9607.
51. **Mohan, S. K.** A comparative study on the effect of different additives on the formation and densification of magnesium aluminate spinel / Mohan S. K., Sarkar R. // Ceramics International. - Vol.42. – P. 13932-13943.
52. **Zhe, Z.** Transparent MgAl_2O_4 ceramic produced by spark plasma sintering / Zhe Z // Scripta Materialia. – 2009. - Vol.61. – P. 193-196.
53. **Lei, Y.** Preparation and properties of MgAl_2O_4 based ceramics reinforced with rod-like microcrystallines by co-doping Sm_2O_3 and La_2O_3 / Lei Y., Beiyue M., Qiang Z., Zijing W., Guangqiang L., Jingkun Y. // Ceramics International. – 2017. - Vol.43. – P. 16258-16263.
54. **Kim, T.** Effect of additives on the sintering of MgAl_2O_4 / Kim T., Kim D., Kang S. // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. - Vol.587. – P. 594-599.
55. **Bratton, R. J.** Translucent sintered MgAl_2O_4 . / Bratton R. J. // Journal of the American Ceramic Society. - 1974. - №57. - P. 283-286.
56. **Aza, A.H.** Pena P., Rodriguez M.A., Torrecillas R., Aza S. D. / J. Eur. Ceram. Soc. – 2003. – Vol.23. – P. 737-744.
57. **Лукин, Е.С.** Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой структурой. Часть III. Микроструктура и процессы

рекристаллизации в керамических оксидных материалах / Лукин Е.С. // Огнеупоры и техническая керамика. - 1996. - № 7. - С. 2-7.

58. **Katz, J.** Exsolution of β - Ga_2O_3 crystalline solutions in the system MgAl_2O_4 - Ga_2O_3 / Katz J., Roy R. // J. Am. Ceram. Soc.- 1965. - Vol. 48. - № 9. - P. 450-452.

59. **Кнунянц, И.Л.** Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1-3 / Редкол.: Кнунянц И.Л. – М.: Сов. Энциклопедия. - 1988 - 623 с.

60. **Макаров, Н. А.** Физическая химия спекания / Макаров Н. А., Харитонов Д. В., Лемешев Д. О. – 2019. – РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва. –190 с.

61. **Esposito, L.** Production and characterization of transparent MgAl_2O_4 prepared by hot pressing / Esposito L., Piancastellia A., Martelli S. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – P. 1-11.

62. **Waetzig, K.** Highest UV–vis transparency of MgAl_2O_4 spinel ceramics prepared by hot pressing with LiF / Waetzig K., Thomas H. // Journal of the European Ceramic Society. - 2017. - Vol.37. – P. 2259-2263.

63. **Balabanova, S.S.** Fabrication of transparent MgAl_2O_4 ceramics by hot-pressing of sol-gel-derived nanopowders / Balabanova S.S., Yavetskiy R.P., Belyaeva A.V., Gavrishchuka E.M., Drobotenko V.V., Evdokimova I.I., Novikova A.V., Palashov O.V, Permina D.A., Pimenov V.G. // Ceramics International. – 2015. - Vol.41. – P. 13366-13371.

64. **Reimanis, I. E.** A Review on the Sintering and Microstructure Development of Transparent Spinel (MgAl_2O_4) / Reimanis I. E., Kleebe H.-J. // J. Am. Ceram.Soc. – 2009. - Vol.92. – P.1472-1480.

65. **Meir, S.** Synthesis and Densification of Transparent Magnesium Aluminate Spinel by SPS Processing / Meir S., Kalabukhov S., Froumin N., Daniel M. P., Frage N. // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. - Vol.92. – P. 358-364.

66. **Rozenburg, K.** Sintering kinetics of a MgAl_2O_4 spinel doped with LiF / Rozenburg K., Reimanis I.E., Kleebe H.-J., Cook R.L. // J. Am. Ceram. Soc. – 2008. - Vol.91. – P. 444-450.

67. **M. Rubat du Merac.** Transparent Spinel: Impurities and LiF Addition Affecting Sintering Behavior and Optical Properties. - Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, and the Technical University Darmstadt, Darmstadt, Germany, to be submitted December. – 2012.

68. **Johnson, W. C.** Analysis of Grain-Boundary Impurities and Fluoride Additives in Hot-Pressed Oxides by Auger Electron Spectroscopy / Johnson W. C., Stein D. F., Rice R. W. // J. Am. Ceram. Soc. – 1974. - Vol.57. – P. 342-344.

69. **Reimanis, I. E.** Reactions in the sintering of MgAl_2O_4 spinel doped with LiF / Reimanis I. E., Kleebe H.-J. // Int J Mater Res. – 2007. - Vol.98. – P. 1273-1278.

70. **Esposito, L.** A thermodynamic approach to obtaining transparent spinel (MgAl_2O_4) by hot pressing / Esposito L., Piancastelli A., Miceli P., Martelli S. // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. - Vol.35. – P. 651-661.

71. **Rozenburg, K.** Chemical Interaction between LiF and MgAl_2O_4 during Sintering / Rozenburg K., Reimanis I.E., Kleebe H.-J., Cook R.L. // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. - Vol.90. – P. 2038-2042.

72. **Villalobos, G.** Analysis of Scattering Sites in Transparent Magnesium Aluminate Spinel / Villalobos G., Sanghera J. S., Aggarwal I. D., Miklos R. // Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2005. - Vol.7.

73. **Merac, M. R.** Effect of impurities and LiF additive in hot-pressed transparent magnesium aluminate spinel / Merac M. R., Reimanis I. E., Smith C., Kleebe H.-J., Müller M. M. // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2013. - №10. - P. E33–E48.

74. Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. V Международная конференция Российского химического общества им. Д. И. Менделеева : тезисы докладов. – М. : РХО им. Д. И. Менделеева: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013 – с 211-212.

75. **Алексеев, М.К.** Прозрачная керамика, полученная методом искрового плазменного спекания, из особо чистых нанопорошков

алюмомагниевой шпинели / Алексеев, М.К., Куликова Г.И., Русин М.Ю., Саванина Н.Н., Балабанов С.С., Беляев А.В., Гаврищук Е.М., Иванов А.В., Ризаханов Р.Н. // Неорганические материалы. - 2016. - Т.52. - №3. - С. 367 – 373.

76. **Mutluer, T., Timucin, M.** - J. Am. Ceram. Soc. – 1975. - Vol.58 P. 196-197.

77. **Hamilton, D. L., Henderson C. M. B.** - Mineral. Mag. – 1968. - Vol. 36. – P. 832-838.

78. **Edgar, A. D.** Experimental Petrology / A. D. Edgar. - Clarendon Press, Oxford, United Kingdom. - 1973 - Ch. 3. - P. 36-66.

79. **Tsukuma, K.** Transparent $MgAl_2O_4$ spinel ceramics produced by HIP post-sintering / Tsukuma K. // Journal of the Ceramic Society of Japan. - 2006. - №114. - P. 802-806.

80. **Misawa, T.** Effect of silica and boron oxide on transparency of magnesia ceramics / Misawa T., Moriyoshi Y, Yajima Y, Takenouchi S, Ikegami T. - J Ceram Soc Jpn. - 1999. - №107. - P. 343–348.

81. **Sarıdaş, S.** Production and Characterization of Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) Ceramics with Light Transmission by Spark Plasma Sintering / Sarıdaş S., Göller G., Yücel O., Şahin F. // 18th International Metallurgy & Materials Congress. – 2016. – P. 145-148.

82. **Евстропьев, С.К.** Шихты для изготовления керамики алюмомагниевой шпинели / Евстропьев С.К., Шарыпин В.В., Смирнов А.Н., Левит Л.Г. и др. // Сборник трудов X Международной конференции «Прикладная оптика-2012». - ГОИ им. С.И. Вавилова. - 2012. - С. 235 – 237.

83. **Евстропьев, С.К.** Наноразмерная спекающая добавка на основе B_2O_3 для получения керамики из алюмомагниевой шпинели / Евстропьев С.К., Смирнов А.Н., Шарыпин В.В. // Стекло и керамика. - 2014. - № 7. - С. 16-20.

84. **Bhattacharya, G.** Mineralizing Magnesium Aluminate Spinel Formation with B_2O_3 / Bhattacharya G., Zhang S., Smith M. E., Jayaseelan D. D., Lee W. E. // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. - Vol.89. – P. 3034–3042.

85. **Гузман, И. Я.** Практикум по технологии керамики: Учеб. пособие для вузов / Гузман И. Я., Андрианов Н. Т., Беляков А. В., Власов А. С., Лукин Е. С., Мальков М. А., Мосин Ю. С., Скидан Б. С.; под ред. проф. И.Я. Гузмана. – 2005. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы». – 336 с.

86. **Лемешев, Д. О.** Методы исследования неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие / Лемешев Д.О., Макаров Н.А. – 2013. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. — 120 с.