

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКАНИЯ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ ПРИ ВВЕДЕНИИ МИКРОДОБАВОК

П. Г. УСОВ, В. А. АМЕЛИНА, В. И. ВЕРЕЩАГИН

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Керамика со шпинелевой кристаллической фазой является одним из перспективных радиоматериалов по электрическим и механическим свойствам. В связи с растущими требованиями промышленности к вопросу синтеза и спекания шпинелевой керамики обращается все больший круг исследователей.

Объектом исследования при изучении процесса спекания является шпинелевый состав Ш-64, т. е.  $Al_2O_3$ —63,9%,  $MgO$  — 36,1%, предложенный Койфман [7]. Эта керамика хорошо согласуется коэффициентом термического расширения с  $Ti$  и поэтому может использоваться в  $Ti$ -керамических спаях.

Известно, что реакционная способность исходных материалов в значительной степени зависит от исходного сырья и температуры получения. В эксперименте использовались:  $MgO$  осажденная, с удельной поверхностью  $19000 \text{ см}^2/\text{г}$ , измеренная на ПСХ-4, форма кристаллов продолговатая, длина зерен  $30 \text{ мкм}$ , ппп 15%;  $Al_2O_3$  марки ГА-85, предварительно измельченная, удельная поверхность, определенная на ПСХ-4 =  $8000$ — $8100 \text{ см}^2/\text{г}$ , размер зерен  $5 \text{ мкм}$ , ппп 1,5%.

Скорость спекания определяется природой соединения, степенью совершенства кристаллической структуры, дисперсностью, давлением прессования, температурой и длительностью процесса и рядом других факторов [6].

С целью усиления активности кристаллической решетки, выражающейся в искажении ее параметров, была исследована обширная группа микродобавок. В данной работе речь будет идти о влиянии на процесс уплотнения наиболее перспективных добавок, таких как  $BeO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $ZrO_2$  и  $SrO$ .

Задача исследования состояла в выборе необходимого времени выдержки и оптимального количества добавок при спекании выбранного материала состава Ш-64.

В области теории спекания в настоящее время работает широкий круг ученых. В основу учения спекания положена теория Френкеля—Пинеса. Основные положения, изложенные в работах этих авторов, определили направление исследований в области спекания.

Согласно Френкелю [2] уплотнение пористого тела при термической обработке обусловлено тенденцией к уменьшению свободной, поверхностной энергии. В основе этого процесса лежит вязкое течение и осуществляется оно под влиянием капиллярных давлений.

В работе Пинеса [1] предложен механизм диффузионного залечивания замкнутой пористости в кристаллическом теле.

В реальных условиях спекание является весьма сложным процессом и сопровождается одновременным совершенствованием кристаллической решетки [3]. На основании работ Пинеса и других исследователей можно считать, что процесс уплотнения осуществляется главным образом за счет объемной диффузии и отчасти за счет поверхностной диффузии, которая сказывается лишь на ранних стадиях спекания [4, 5].

На основании предыдущих исследований было доказано, что наилучшим способом введения добавок в смесь Ш-64 является предварительное их вжигание в один из компонентов перед смешиванием шихты, чтобы активизировать подрешетку компонента.

Добавки вводились водными растворами солей, в основном азотнокислых. Действие добавок изучалось на образцах высотой 2,5 мм, диаметром 25 мм, спрессованных под давлением 750 кг/см<sup>2</sup>. Спекание контролировалось данными усадки и водопоглощения, начиная с температуры 1200° С, когда синтез шпинели по рентгеновским данным практически заканчивался.

Обжиг образцов на основе синтезированной шпинели проводился в печах с силитовыми нагревателями с различным временем экспозиции при конечной температуре: 0, 30, 60, 120, 240, 360 мин.

Данные усадки и водопоглощения приведены в табл. 1 и 2. Из табличных данных можно заметить, что для всех составов значения водопог-

Таблица 1

Изменение усадки от времени выдержки при температуре 1450° С

Вид добавки	п. № п.	Количество добавки, аТ %	Время выдержки, мин					
			0	30	60	120	240	360
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,01	0,5	3,0	4,3	5,3	6,0	6,0
	2	0,02	3,2	7,5	6,6	11,5	11,8	12,3
	3	0,04	1,8	5,1	9,1	8,5	9,3	9,5
BeO	4	0,06	0,9	2,2	3,3	4,5	5,5	5,6
	5	0,3	2,9	11,2	14,2	15,0	16,1	16,1
	6	0,6	4,8	13,8	15,4	18,3	17,8	18,0
	7	1,0	7,5	15,6	16,8	19,9	20,2	20,5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	0,01	0,5	3,1	3,8	5,0	5,6	5,8
	9	0,015	2,1	7,5	9,5	11,3	12,1	12,5
	10	0,03	1,6	2,8	3,2	4,0	4,5	4,5
ZrO <sub>2</sub>	11	0,02	0,9	2,1	2,7	3,5	4,2	4,4
	12	0,1	1,1	3,5	4,2	5,0	5,3	5,3
	13	0,2	1,3	4,1	5,1	6,2	6,5	6,6
SrO	14	0,15	1,3	2,6	3,2	3,8	4,4	4,4
	15	0,3	1,5	2,4	3,1	4,3	4,5	4,5
	16	0,5	1,9	2,9	3,3	5,0	5,8	5,9

лощения значительно уменьшаются, а значения усадки увеличиваются до двухчасовой выдержки при данной температуре. Дальнейшее увеличение времени выдержки не оказывает существенного влияния на спекание и, следовательно, является нецелесообразным.

Сравнивая данные водопоглощения и усадки для смесей с различными добавками, замечаем, что при двухчасовой экспозиции наибольшее спекание отмечается у образцов с добавкой BeO.

Для выяснения вопроса об оптимальном количестве добавок на ос-

Изменение водопоглощения от времени выдержки при температуре 1450°С

Вид добавки	№ п. п.	Количество добавки, ат %	Время выдержки, мин.					
			0	60	30	120	240	360
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,01	25,8	23,4	21,8	20,5	19,6	19,5
	2	0,02	22,9	19,2	17,1	15,0	13,8	13,8
	3	0,04	23,4	20,2	18,4	17,0	16,1	16,1
BeO	4	0,06	23,2	22,4	21,6	20,3	19,8	19,7
	5	0,3	17,3	11,5	9,8	8,8	7,8	7,3
	6	0,6	14,3	9,5	7,1	6,0	5,2	5,1
	7	1,0	14,6	7,8	6,8	5,5	4,8	4,7
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	0,01	25,2	22,8	20,8	18,0	17,0	16,7
	9	0,015	26,2	23,2	19,2	15,5	14,1	13,7
	10	0,03	24,2	22,5	21,5	20,0	18,4	18,0
ZrO <sub>2</sub>	11	0,02	26,5	22,6	22,1	21,3	21,5	21,3
	12	0,1	25,8	22,1	20,1	17,8	16,6	16,5
	13	0,2	25,5	19,8	17,3	16,2	15,0	15,0
SrO	14	0,15	25,8	22,8	21,8	20,8	20,1	20,0
	15	0,3	24,5	23,1	22,2	21,0	20,5	20,5
	16	0,5	23,6	22,8	22,3	21,2	20,8	20,7

новании табл. 1 и 2 строились графики изменения усадки от количества введенной добавки при выбранной ранее выдержке 2 часа.

Из графика 1 и табл. 1, 2 видно, что на скорость спекания керамики состава Ш-64 добавки действуют по-разному, в зависимости от их природы.

В случае введения ионов Be<sup>2+</sup> в подрешетку MgO происходит внедрение в межузельные пространства ионов Be<sup>2+</sup>, так как ионный радиус Be<sup>2+</sup> (0,35 Å) значительно меньше ионного радиуса Mg<sup>2+</sup> (0,66 Å). По мере накопления Be<sup>2+</sup> в решетке MgO ее устойчивость понижается, связи ослабевают, соответственно решетка искажается, повышается ее способность к реакции взаимодействия с глиноземом. Но добавку BeO нельзя увеличивать до бесконечности, так как окись бериллия может растворяться ограниченно, и оставшаяся свободной BeO может способствовать образованию стеклофазы и образовывать легкоплавкие эвтектики.

Скорость спекания с увеличением содержания BeO (рис. 1) в исследуемом количественном интервале постоянно увеличивается, и не удается достичь предельного значения. Однако добавка, вводимая в количествах выше 0,6 ат%, увеличивает скорость спекания очень незначительно.

Добавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1) оказывают влияние, по-видимому, на подрешетку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, учитывая природу этих соединений. Однако RY<sup>3+</sup> (1,06 Å) и RLa<sup>3+</sup> (1,14 Å) значительно превышают размер иона Al<sup>3+</sup> (0,57 Å). Следовательно, речь может идти лишь об образовании твердых растворов с весьма ограниченной растворимостью. Из графических данных видно, что скорость спекания растет с увеличением количества добавок Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до определенного предела, после чего фиксируется резкое ее снижение.

Добавки ZrO<sub>2</sub> и SrO (рис. 1) увеличивают скорость спекания пропорционально их количеству.

Из сказанного вытекает, что добавки BeO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> следует вводить в количествах, соответствующих 0,6; 0,15; 0,2 ат%, в расчете на катион.

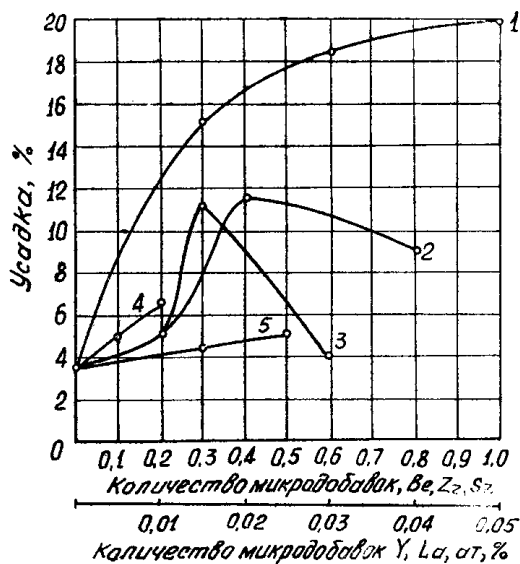


Рис. 1. Зависимость усадки от количества добавок при спекании  $MgAl_2O_4$  состава Ш-64 (Тобж. =  $1450^\circ C$ ): 1 — добавка  $BeO$ , 2 — добавка  $Y_2O_3$ , 3 — добавка  $La_2O_3$ , 4 — добавка  $ZrO_2$ , 5 — добавка  $SrO$ .

характеристику структуры дает полуширина максимумов рентгеновского отражения в сочетании с параметрами элементарной ячейки [8]. Экспериментальные данные приведены на рис. 2, 3, 4.

Полуширина максимумов рентгеновского отражения шпинели и периклаза меняется в процессе обжига состава Ш-64 без добавок плавно без перегибов: для шпинели — с убывающей скоростью, для периклаза

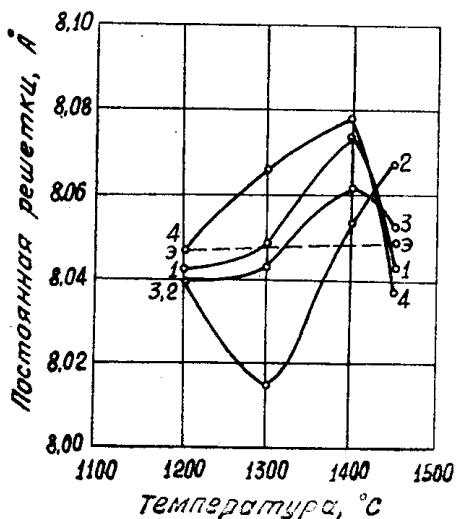


Рис. 2. Изменение полуширины максимумов рентгеновской дифракции плоскости (511,333) шпинели  $d=1,552 \text{ \AA}$  при обжиге состава Ш-64 с различными микродобавками: 1 — добавка 0,5%  $ZrO_2$ , 2 — добавка 1,0%  $SrO$ , 3 — добавка 1,0%  $BeO$ , 4 — добавка 0,2%  $Y_2O_3$ , 5 — эталон.

Добавки  $ZrO_2$  и  $SrO$  способны образовывать новые фазы. Чтобы предупредить образование новых фаз, следует ограничиться соответственно 0,2; 0,5 ат %  $Zr$  и  $Sr$ .

Благодаря значительному расхождению радиусов применимых ионов по сравнению с радиусами ионов  $Mg$  и  $Al$  действие добавок сказывается в небольшом количестве. Предел растворимости объясняется химическим сродством, валентностью и радиусом вводимых ионов.

Следующим важным моментом является выяснение причин интенсивного уплотнения данного материала при введении микродобавок. Одним из факторов, влияющих на спекание, как отмечалось ранее, является состояние кристаллической решетки. Качественную

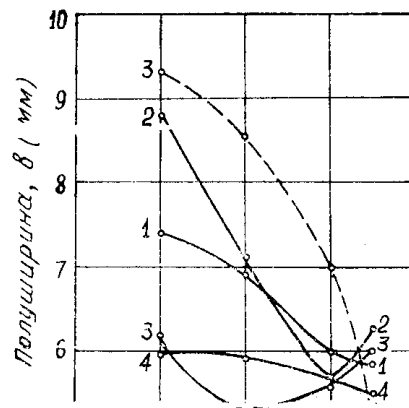


Рис. 3. Изменение полуширины максимумов рентгеновской дифракции плоскости (200) периклаза  $d=1,108 \text{ \AA}$  при обжиге состава Ш-64 с различными микродобавками: 1 — добавка 0,5%  $ZrO_2$ , 2 — добавка 1,0%  $SrO$ , 3 — добавка 1,0%  $BeO$ , 4 — добавка 0,2%  $Y_2O_3$ , 5 — эталон.

за — с нарастающей скоростью (рис. 2, 3). Введение микродобавок меняет характер изменения полуширины рентгеновской дифракции. При температурах 1300—1400°C наблюдается перегиб кривых в зависимости от вида добавки и кристаллической фазы. Этим же температурам отвечают точки резкого изменения постоянной решетки шпинели (рис. 4).

Исходя из закономерностей изменения полуширины рентгеновского отражения шпинели при обжиге массы Ш-64 с добавками, замечаем, что до температуры 1400°C (в случае 0,6 ат% Ве до 1300°C) кристаллическая решетка шпинели имеет больше дефектов, чем решетка шпинели в составе Ш-64 без добавок. В интервале температур 1400—1500°C происходит ускоренное совершенствование решетки до состояния, лучшего, чем у эталона. Спекание исследуемых масс протекает в этой же температурной области. Для добавки 0,6 ат% Ве все описываемые эффекты начинаются раньше с температуры 1300°C, к температуре 1450°C, масса с этой добавкой спекается практически до вакуумной плотности.

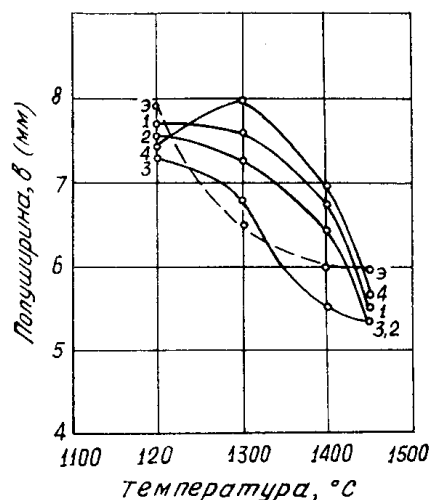


Рис. 4. Зависимость постоянной решетки шпинели от температуры обжига массы состава Ш-64 с некоторыми микродобавками: 1 — добавка 0,5% ZrO<sub>2</sub>, 2 — добавка 1,0% SrO, 3 — добавка 1,0% BeO, 4 — добавка 0,2% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 — добавка эталон.

### Выводы

1. Исследуемые добавки BeO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SrO ускоряют спекание шпинели, несмотря на их малые количества, вносят дефекты в решетку и ускоряют этим самым спекание.
2. Микродобавки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуют твердые растворы весьма ограниченной растворимости. Даже незначительные количества примесей существенно искажают кристаллическую решетку и активизируют процесс уплотнения.
3. Установлено необходимое время экспозиции — 2 часа — при конечной температуре обжига.
4. Установлены оптимальные количества добавок в расчете на ат% катиона, соответственно равные: Ве — 0,6 ат%, Y — 0,02 ат%, La — 0,15 ат%, Zr — 0,2 ат%, Sr — 0,5 ат%.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Я. Пинес. ЖТФ, 16, 6, 137, 1946.
2. Я. И. Френкель. ЖЭТФ, 16, 1, 29, 1946.
3. Я. Е. Гегузин. Физика спекания. «Наука», 1967.
4. Б. Я. Пинес. Успехи физ. наук. 62, 501, 1954.
5. Б. Я. Пинес. ЖТФ, 16, 737, 1946.
6. П. П. Будников, А. М. Гинслинг. Реакции в смесях твердых веществ. Стройиздат, 1971.
7. Н. И. Койфман. Информационный справочный листок 012777. Министерство электронной промышленности СССР ЦНИИТЭИН, УДК 66659321.
8. И. А. Шишаков. Основные понятия структурного анализа. АН СССР, 1961.