

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  $MgAl_2O_4$  ДОПИРОВАННОЙ  
ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

В.Д. Пайгин, Р.А. Ибраимов, Т.Р. Алишин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [rai6@tpu.ru](mailto:rai6@tpu.ru)

**STRUCTURE INVESTIGATION OF THE  $MgAl_2O_4$  CERAMICS DOPED BY RARE EARTH OXIDES**

V.D. Paygin, R.A. Ibraimov, T.R. Alishin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [rai6@tpu.ru](mailto:rai6@tpu.ru)

***Abstract.** Ceramics based on aluminum-magnesium spinel (MAS) doped with oxides of rare-earth elements ( $CeO_2$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$ ,  $Dy_2O_3$ ) were obtained by spark plasma sintering (SPS) under vacuum at temperature 1400 °C and pressure of 72 MPa. The effect of additives on the microstructure of MAS-ceramics were investigated and discussed.*

**Введение.** В последние годы значительное внимание исследователей направлено на синтез и изучение нанокристаллических порошков алюмомагниевого шпинели (АМШ). Она является перспективным материалом для замены монокристаллов и стекол, поскольку обладает явно выраженными преимуществами перед последними. Технологии производства оптически прозрачных керамик лишены основных недостатков традиционных методов выращивания монокристаллов и получения стекол, заключающихся в высокой длительности процессов, необходимости очистки материалов и наличии сложного технологического оборудования [1].

Керамика АМШ имеет наиболее благоприятную для оптических прозрачных материалов структуру кристаллической решетки, оптические свойства которой изотропны по всем кристаллографическим направлениям. Прозрачные материалы на основе АМШ зачастую превосходят монокристаллы и стекла по многим физико-механическим свойствам [1,2].

Актуальным, на сегодняшний день, представляется исследование структурных, упругопластических и оптико-люминесцентных свойств керамики на основе АМШ допированной ионами редкоземельных элементов, что позволит создавать новые эффективные керамические материалы и управлять их оптико-люминесцентными и упругопластическими свойствами.

В настоящей работе выполнено исследование микроструктуры керамики на основе алюмомагниевого шпинели допированной оксидами церия, европия, диспрозия и тербия.

**Материал и методики экспериментов.** Керамические образцы были изготовлены из коммерческого ультрадисперсного порошка алюмомагниевого шпинели S30CR (Baikowski Malakoff Inc. США), микродисперсных порошков оксидов церия, европия, диспрозия и тербия (Чунцин, Китай).

Смешивание порошковых компонентов осуществляли в этаноле, путем мощного ультразвукового воздействия ( $\approx 1,2$  кВт) в течение 20 минут. Полученные смеси состава  $MgAl_2O_4 - 0,1$  вес.% REO (REO =  $CeO_2$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$ ) сушили на воздухе при температуре  $120$  °C в течение 10 часов.

Электроимпульсное плазменное спекание (SPS) проводили в вакууме при температуре  $1400$  °C на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония). Скорость нагрева составляла  $5$  °C/мин, давление подпрессовки в графитовой пресс-форме –  $72$  МПа, длительность изотермической выдержки при заданной температуре спекания – 10 минут. В результате были получены высокоплотные керамические образцы цилиндрической формы, высотой  $2,5$  мм, диаметром  $20$  мм. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на установках JSM-7500FA (JEOL, Япония) и LEO EVO 50 (Zeiss, Германия). Ртутную порометрию проводили на установке PoreMaster 33 (Quantachrome, США). Микротвёрдость керамики определяли методом Виккерса при нагрузке  $1,96$  Н по стандартной методике на ультрамикротвердомере DUN-211S (Shimadzu, Япония).

**Результаты исследования и их обсуждение.** Анализ структурной морфологии образцов АМШ-керамики, выполненный по результатам СЭМ на поверхности скола (рисунок 1а), обнаружил преимущественно транскристаллитный характер разрушения керамики, свидетельствующий о высокой прочности и качестве межзёренных границ; средний размер зёрен керамики остался в субмикронном диапазоне и не превысил  $950$  нм, размер межзёренных границ не превысил  $1$  нм. Размер остаточных пор, по результатам электронном микроскопии, не превысил  $165$  нм. По результатам ртутной порометрии размеры пор АМШ-керамики не превысили  $200$  нм. На рисунке 1б представлена типовая экспериментальная гистограмма объёмного распределения пор по размерам для материала исследуемого типа. Видно, что помимо наноразмерных объектов, являющихся порами, на гистограмме присутствуют и микрообъекты, характеризующие сколы и микротрещины, которые образуются в ходе пробоподготовки образцов.

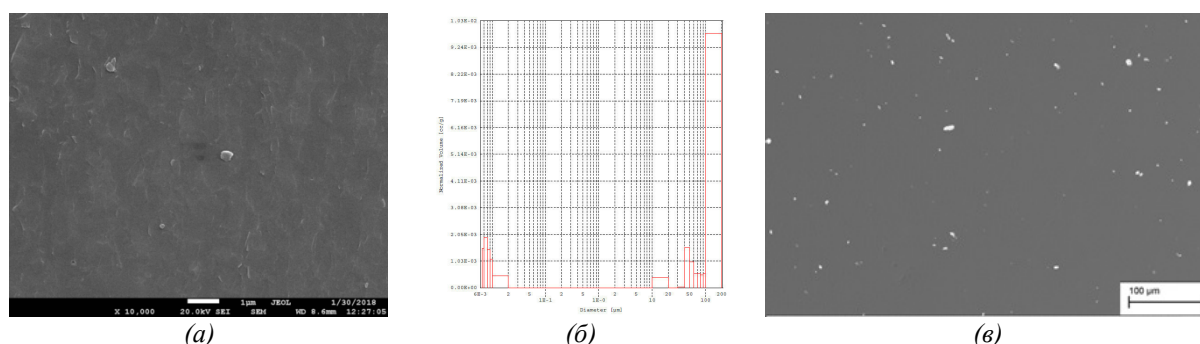


Рис. 1. (а) СЭМ-изображение поверхности скола керамики на основе АМШ; (б) Гистограмма объёмного распределения пор в АМШ-керамике по размерам

Типовое СЭМ-изображение полированной поверхности исследуемых АМШ-керамик допированных оксидами редкоземельных элементов (ReO) представлено на рисунке 1в. Видно, что частицы допанта (белые включения) имеют размеры в несколько микрон, что сопоставимо с размерами исходных агломератов порошка допанта. По-видимому, для увеличения эффективности диспергирования и гомогенизации порошка допанта в матрице необходимо увеличение длительности мощного ультразвукового воздействия в процессе кавитационной обработки порошковых смесей.

Рентгенофазовый анализ показал, что исследованные образцы состоят из стехиометрической алюмомагниево-шпинели кубической модификации. Присутствие посторонних фаз обнаружено не было. По данным РФА были определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) основной фазы (размеры кристаллитов  $D$ ), параметр  $a$  кристаллической решётки и относительные микронапряжения  $\varepsilon$  кристаллической решётки, представленные в таблице 3.1.

Таблица 1

Структурные параметры образцов АМШ-керамики

Допант	$a$ , Å	$D$ , нм	$\varepsilon$ , отн. ед.
Исходный порошок $MgAl_2O_4$	8,0860	36,2	0,000442
$MgAl_2O_4$	8,0844	364,5	0,000092
Ce: $MgAl_2O_4$	8,0859	412,9	0,000086
Eu: $MgAl_2O_4$	8,0844	674,2	0,000050
Dy: $MgAl_2O_4$	8,0844	601,3	0,000061
Tb: $MgAl_2O_4$	8,0849	532,3	0,000087

Результаты РФА показали 10-12-кратное увеличение размеров кристаллитов после СПС. Образец АМШ-керамики без добавок оксидов РЗЭ характеризуется уровнем микронапряжений кристаллической решётки в пределах 0,000092, размер кристаллитов составил 364,5 нм. Максимальный средний размер кристаллитов (674,2 нм) и относительно низкую степень микроискажений кристаллической решётки (0,000050) обнаружил образец, допированный 0,1 мас. %  $Eu_2O_3$ .

Метод энергодисперсионного элементного анализа подтвердил, что исследуемый материал содержит оксиды магния и алюминия, соответствующие стехиометрическому составу алюмомагниево-шпинели. В допированных образцах метод ЭДС обнаружил наличие оксидов редкоземельных элементов в количестве 0,1 мас. %.

**Закключение.** В результате работы получены керамические образцы на основе АМШ допированной 0,1 мас. % REO, исследована их микроструктура.

Установлено, что введение в матрицу  $MgAl_2O_4$  оксидов редкоземельных элементов из ряда  $CeO_2$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$ ,  $Dy_2O_3$  приводит к увеличению размеров кристаллитов на 48,4 – 309,7 нм и понижению микронапряжений кристаллической решетки на 0,000005 – 0,000042 отн. ед.

Исследование выполнено на базе «Нано-Центра» НИ ТПУ, при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-13-01233. Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Двилису Э.С. за обсуждение полученных результатов и ценные рекомендации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольева Е.В. Синтез и исследование физико-механических свойств нанопорошков ванадата иттрия и алюмомагниево-шпинели: диссертация кандидата химических наук. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 2017.
2. Пайгин В.Д., Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Степанов С.А., Алишин Т.Р., Валиев Д.Т., Полисадова Е.Ф., Ваганов В.А. Влияние малых концентраций  $CeO_2$  на свойства прозрачной керамики на основе  $MgAl_2O_4$  // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. - № 1. – Т. 153. – С. 7 – 11.