

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЕВРОПИЯ НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ
ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ**

Д. Е. ДЕУЛИНА, В. Д. ПАЙГИН

Томский политехнический университет

E-mail: ded5@tpu.ru

Керамика на основе алюмомагниевои шпинели (АМШ, $MgAl_2O_4$) обладает уникальными свойствами: высокой твердостью, термической и химической стойкостью, она прозрачна для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн. Материалы на основе алюмомагниевои шпинели применяются в аэрокосмической и оборонной промышленности, в оптоэлектронных устройствах и в качестве сцинтилляторов [1,2].

В последние годы интерес ученых вызывают материалы на основе алюмомагниевои шпинели, активированной ионами редкоземельных элементов, чаще всего которые вводят в матрицу в виде оксидов. Это улучшает или изменяет оптико-люминесцентные свойства $MgAl_2O_4$ и расширяет сферу применения такой керамики [3].

Основной проблемой при изготовлении такой керамики является низкая растворимость оксидов редкоземельных элементов в матрице алюмомагниевои шпинели [4].

Одним из перспективных методов изготовления керамики на основе $MgAl_2O_4$ является электроимпульсное плазменное спекание (SPS). Он позволяет получить керамику с плотностью близкой к теоретической и минимизировать рост зёрен в процессе спекания.

В данной работе исследовано влияние оксида европия на процесс электроимпульсного плазменного спекания алюмомагниевои шпинели.

В качестве исходных материалов использовали коммерческий нанопорошок алюмомагниевои шпинели (SC30R Baikowski, Франция) и микропорошок оксида европия (НеваТорг, Россия).

Смешивание проводили в изопропиловом спирте с использованием шаровой мельницы (соотношение мелящих тел к порошку по массе составляло 5:1) в течение 48 часов. После перемешивания полученную суспензию сушили при температуре 70 °С в течение 12 часов. В результате были получены порошковые смеси состава $MgAl_2O_4 - x \text{ мас. \% } Eu_2O_3$, где $x - 0,1; 1; 3; 8$.

Электроимпульсное плазменное спекание проводили на установке SPS-515S (SPS Syntex Inc., Япония) в режиме: температура 1300 °С, давление 100 МПа, время выдержки 20 минут. Изменение линейных размеров образцов в процессе спекания регистрировали с помощью встроенных датчиков установки.

Механическую обработку образцов осуществляли при помощи шлифовально-полировальной установки EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия). Для определения массы образцов использовали лабораторные аналитические весы Shinko AJ-420CE (CAS, Россия) для измерения толщины - измерительную головку (толщиномер) ABSOLUTE Digimatic ID-F150 (Mitutoyo, Япония), для измерения диаметра - электронный штангенциркуль Frankford Electronic Digital Calipers (Battenfeld Technologies, Колумбия).

Плотность образцов рассчитывали по формуле:

$$\rho = m/V,$$

где ρ - плотность образца, г/см³; m - масса образца, г; V - объем образца, см³.

Относительная плотность определяли по формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = \rho_{\text{exp}} / \rho_{\text{теор}} \cdot 100\%,$$

где $\rho_{\text{отн}}$ - относительная плотность, %; ρ_{exp} - расчетная плотность, г/см³; $\rho_{\text{теор}}$ - теоретическая плотность, г/см³.

Теоретическая плотность рассчитана как:

$$\rho_{\text{теор}} = (\rho_{\text{таблX}} \cdot X) + (\rho_{\text{таблY}} \cdot Y),$$

где $\rho_{\text{таблX}}$ - табличное значение плотности основного компонента, г/см³; $\rho_{\text{таблY}}$ – табличное значение плотности добавки, г/см³; X - содержание основного компонента в исходной порошковой смеси, мас. %; Y - содержание добавки в исходной порошковой смеси, мас. %.

В таблице 1 представлены результаты измерения плотности образцов, изготовленных методом электроимпульсного плазменного спекания.

Таблица 1 – Результаты измерения плотности керамических образцов алюмомагниевого шпинели с различным содержанием оксида европия после механической обработки

№ образца	Eu ₂ O ₃ , мас. %	ρ , г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
1	0	3,52	99,3±0,5
2	0,1	3,48	97,9±0,5
3	1	3,47	96,7±0,5
4	3	3,5	95,6±0,5
5	8	3,6	93,6±0,5

С увеличением концентрации оксида европия от 0,1 мас. % до 8 мас. % наблюдается уменьшение относительной плотности от 97,9±0,5 % до 93,6±0,5 %. Наибольшую относительную плотность (99,3±0,5 %) демонстрирует образец №1, который не содержит оксида европия. Среди образцов, содержащих оксида европия наибольшей относительной плотностью обладает образец №2 (97,9±0,5 %), наименьшей относительной плотностью – образец №5 (93,6±0,5 %). Таким образом, добавление оксида европия в состав порошковой смеси на основе алюмомагниевого шпинели приводит к снижению относительной плотности. Это обусловлено дисперсностью добавки оксида европия, который состоит из агломератов размерами от нескольких сотен нанометров до нескольких микрон. По-видимому, крупные агломераты Eu₂O₃, при указанных температурах, не спекаются до конца.

На рисунке 1 представлено изменение относительной усадки образцов в процессе электроимпульсного плазменного спекания до температуры 1300 °С под давлением 100 МПа.

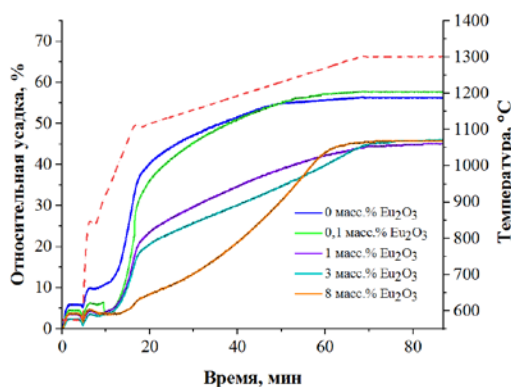


Рисунок 1 –Изменение относительной усадки образцов в процессе электроимпульсного плазменного спекания

До температуры 600 °С происходит неконтролируемый нагрев, при этом значительного изменения высоты образцов не наблюдается. В температурном диапазоне от 600 до 1100 °С происходит наиболее интенсивный нагрев порошков в процессе спекания. При данных температурах усадка протекает наиболее интенсивно для всех исследуемых образцов. На стадии нагрева от 1100 до 1300 °С усадка замедляется и практически прекращается, достигая максимального значения, в процессе выдержки при температуре 1300 °С.

Наиболее интенсивная усадка наблюдается у образца, содержащего 0,01 мас. % оксида европия, значение усадки этого образца значительно превышает значения усадки образцов с

добавлением от 1 до 8 мас. % оксида европия на стадии нагрева до 1100 °С и достигает максимального значения (58 %) на стадии нагрева до 1300 °С. Так же высокие значения относительной усадки наблюдаются у образца без добавления оксида европия (56 %), однако, на стадии изотермической выдержки усадка незначительно отличается от значения усадки образцов с содержанием оксида европия от 1 до 8 мас. %.

Для образцов с содержанием оксида европия от 1 до 8 мас. % наблюдается уменьшение значений относительной усадки на стадии нагрева до 1300 °С с увеличением концентрации добавки, на стадии изотермической выдержки наблюдается обратная зависимость – значения относительной усадки увеличиваются с увеличением добавки оксида европия. Для порошка с содержанием 8 мас. % оксида европия усадка протекает наименее интенсивно на стадии нагрева от 600 до 1300 °С.

В таблице 2 указана температура начала и окончания наиболее интенсивной усадки исследуемых порошковых смесей в процессе SPS.

Таблица 2 – Температура начала и окончания интенсивной усадки исследуемых образцов

№ образца	Eu ₂ O ₃ , мас. %	T _{начальная} , °С	T _{конечная} , °С
1	0	1035	1220
2	0,1	1027	1254
3	1	1045	1297
4	3	1034	1293
5	8	1107	1267

Для образца №2 усадка начинается раньше, чем для других образцов (при температуре 1027 °С), максимальной температурой окончания процесса усадки обладает образец №3. Наиболее широкий температурный диапазон усадки (259 °С) характерен для образца №4, наиболее быстрая усадка характерна для образца №5 (изменение температуры 160 °С).

В данной работе проведено электроимпульсное плазменное спекания порошков алюмомагниевого шпинели с добавлением оксида европия от 0,1 до 8 мас. %. Изучены закономерности протекания процесса усадки при спекании порошков; проведено измерение плотности полученных образцов после механической обработки.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 21-73-10100 на оборудовании ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Geng H., Wu D., Wang H. Experimental and simulation study of material removal behavior in ultra-precision turning of magnesium aluminate spinel (MgAl₂O₄) // Journal of Manufacturing Processes. – 2022. – V. 82. – pp 36–50.
2. Kaur P., Rani S. Defect induced emission of MgAl₂O₄ sintered at high temperature // Journal of Physics: Conference Series. – 2022. – V. 2267.
3. Kato T., Nakauchi D., Kawaguchi N. et al. Thermally-stimulated luminescence and optical properties of Eu-doped MgAl₂O₄transparent ceramics // Journal of Luminescence. – 2022. – V. 251.
4. Yao Y., Zhang Y. Interior-collapsing mechanism by hydrothermal process of the MgAl₂O₄/MgO porous ceramic // Journal of Advanced Ceramics. – 2022. – V. 11. – № 5. – pp 814-824.