

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ФТОРИДА МАГНИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Шевченко И.Н., аспирант гр. А1-48,

Хуан Фули, аспирант гр. А1-53,

Деулина Д.Е.: аспирант гр. А3-49,

Пайгин В.Д., к.т.н., научный сотрудник НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии»,

НИ ТПУ, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: ins16@mail.ru

В работе методом электроимпульсного плазменного спекания была изготовлена керамика на основе алюмомагниево-шпинели с добавкой фторида магния в количестве от 0,1 до 1 мас. %. Изучено влияние фторида магния на динамику линейной усадки алюмомагниево-шпинели при электроимпульсном плазменном спекании. Относительная плотность полученных образцов керамики достигает 99,4 %.

Ключевые слова: керамика, электроимпульсное плазменное спекание, алюмомагниево-шпинель, фторид магния.

Прозрачная керамика на основе алюмомагниево-шпинели ($MgAl_2O_4$, MAS) один из перспективных оптических материалов. Большая часть исследований посвящена разработке методов получения прозрачного материала, использование которого возможно в аэрокосмической и военной промышленности (прозрачная броня, инфракрасные обтекатели для ракет и т. д.). В последние годы из керамики такого состава изготавливают элементы оптики космических телескопов, выводные окна ультрафиолетовых и инфракрасных лазерных устройств, элементы пассивной оптики, работающей в экстремальных условиях. Относительно широкий спектр применения такой керамики обусловлен уникальным сочетанием физико-механических и оптических свойств алюмомагниево-шпинели [1, 2].

Для изготовления MAS-керамики используют различные методы консолидации, перспективным среди которых является электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС). Этот метод обеспечивает сохранение исходного фазового состава, структуры и высокую плотность консолидируемых материалов, близкую или равную теоретической. В отличие от свободного спекания и горячего прессования, ЭИПС позволяет получать прозрачную керамику за относительно короткий промежуток времени [3, 4].

Одной из проблем, возникающих при ЭИПС прозрачной керамики, является загрязнение спекаемого материала углеродом, возникающего из-за использования графитовой оснастки.

Для решения этой проблемы используют различные спекающие добавки, например оксид бора (B_2O_3) фторид лития (LiF) или фторид магния (MgF_2) [5–7], которые позволяют устранить или существенно снизить степень загрязнения. В последние годы, все большее внимание уделяется исследованиям добавки MgF_2 [8].

Целью настоящей работы является изучение влияния фторида магния на процесс электроимпульсного плазменного спекания прозрачной керамики на основе алюмомагниево-шпинели.

В качестве исходных материалов использовали нанопорошки алюмомагниево-шпинели (SC30R, Baikowski Malakoff Inc., США) и фторида магния (Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Россия). Концентрация порошка фторида магния варьировалась от 0,1 до 1 мас. %.

Смешивание проводили в изопропиловом спирте с использованием шаровой мельницы в течение 48 часов. После перемешивания полученную суспензию сушили при температуре 70 °С в течение 12 часов до полного испарения влаги.

Консолидацию осуществляли методом ЭИПС на установке SPS-515S (SPS SYNTEX INC, Япония). Процесс спекания проводили в вакууме (10^{-3} Па) при температуре 1300 °С под давлением статической подпрессовки 100 МПа, продолжительность изотермической выдержки на заданной температуре спекания составила 15 мин.

Плотность образцов определяли геометрическим методом. Относительную плотность рассчитывали по формуле:

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

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

ЭИПС всех образцов проводили в одинаковых режимах. На рис. 1 представлена кривая изменения линейных размеров образцов MAS-керамики в процессе ЭИПС-спекания до температуры 1300 °С, на которых видно, что термическая усадка под давлением статической подпрессовки 100 МПа, начинающаяся в диапазоне температур 600–959 °С, где изменение линейных размеров образца, обусловленное термическим расширением материала начинает компенсироваться процессами консолидации материала. После 959 °С процессы спекания преобладают над процессами термического расширения, вплоть до температуры 1231 °С, сопровождающаяся понижением пористости, ростом и консолидацией зёрен. В диапазоне температур 1110–1231 °С понижение интенсивности интенсивность усадки, обусловлено уменьшением скорости нагрева до 10 °С/мин в диапазоне температур от 1100 до 1300 °С. После температуры 1300 °С, по достижению температуры изотермической выдержки, усадка практически прекращается.

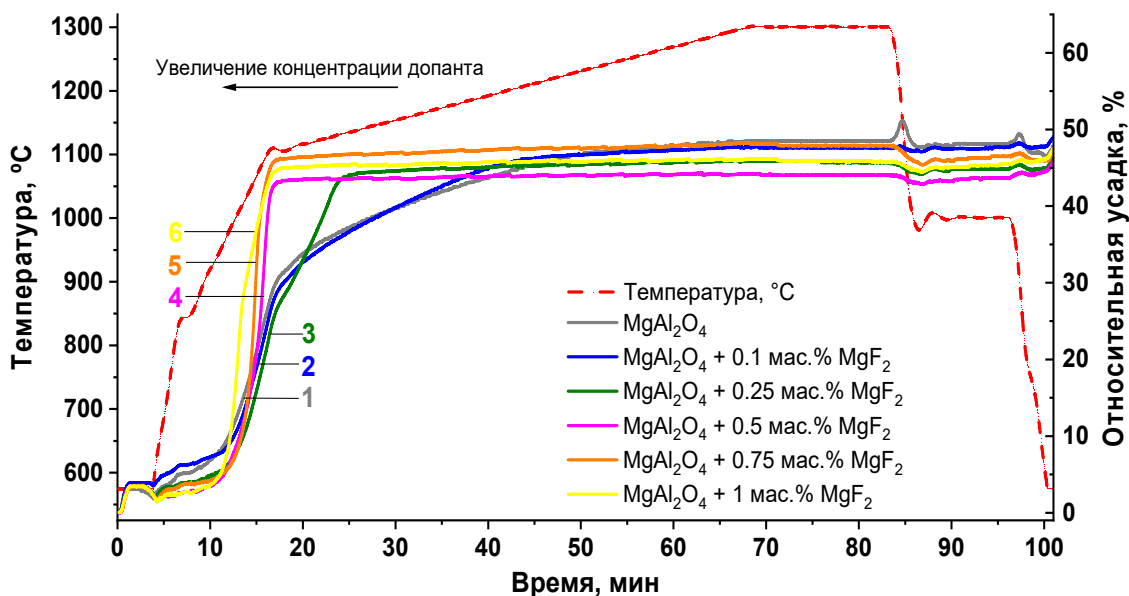


Рис. 1. Динамика относительной усадки образцов при электроимпульсном плазменном спекании до температуры 1300 °С: 1 – MAS, 2 – MAS: 0,1 мас. % MgF₂, 3 – MAS: 0,25 мас. % MgF₂, 4 – MAS: 0,5 мас. % MgF₂, 5 – MAS: 0,75 мас. % MgF₂, 6 – MAS: 1 мас. % MgF₂

В присутствии MgF₂ наблюдается тенденция к смещению температуры окончания интенсивной усадки в область меньших температур. Изменения температуры начала интенсивной усадки не выходят за пределы погрешности измерения температуры.

Для образцов с добавкой MgF₂ в количестве от 0,5 мас. % до 1 мас. % наблюдается увеличение скорости усадки и понижение температуры окончания интенсивной усадки более чем на 100 °С.

Характерные температуры спекания, относительная плотность и величина относительной усадки исследуемых образцов керамики представлены в табл. 1.

Температура начала и окончания интенсивной усадки керамик
в процессе спекания и значения относительной плотности

Состав	T _{начальная} , °C	T _{конечная} , °C	Усадка _{отн.} , %	$\rho_{отн.}$, %
1 – MAS	959	1231	47	97,5±0,5
2 – MAS: 0,1 мас. % MgF ₂	978	1214	49	99,4±0,5
3 – MAS: 0,25 мас. % MgF ₂	968	1143	46	97,6±0,5
4 – MAS: 0,5 мас. % MgF ₂	969	1100	46	97,6±0,5
5 – MAS: 0,75 мас. % MgF ₂	973	1100	47	97,4±0,5
6 – MAS: 1 мас. % MgF ₂	957	1100	48	98,9±0,5

Значения относительной усадки для образцов коррелируют с рассчитанными значениями относительной плотности для каждого образца (табл. 1). Наибольшую плотность (99,4±0,5 %) и величину относительной усадки (49 %) демонстрирует образец с 0,1 мас. % MgF₂.

В результате проделанной работы продемонстрирована возможность изготовления алюмомагниевого шпинели с добавкой фторида магния 0,1–1 мас. %. Показано, что состав с 0,1 мас. % содержанием фторида магния позволяет получать образцы с относительной плотностью до 100 %. Добавка MgF₂ в концентрации 0,5–1 мас. % увеличивает интенсивной спекания, снижая температуру окончания усадки до 1110 °C.

Работа выполнено при поддержке проекта РФФИ № 23-73-01241 на оборудовании ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику ИОФ РАН, к.х.н. Кузнецову С.В. за предоставленный порошок MgF₂.

Список литературы

1. Sickafus K.E., Wills J.M., Grimes N.W. Structure of spinel // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – Vol. 82. – P. 3279–3292.
2. Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2020. – Vol. 139. – 100518.
3. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E.B., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. Transparent ceramics: Processing, materials and applications // Progress in Solid State Chemistry. – 2013. – Vol. 41, I. 1–2. – P. 20–54.
4. Wang C., Zhao Z. Transparent MgAl₂O₄ ceramic produced by spark plasma sintering // Scripta Materialia. – Vol. 61, I. 2. – P. 193–196.
5. Zhang M., Liu J., Zhou J. Effect of Eu₂O₃ on sintering densification and corrosion resistance of magnesium aluminate spinel // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48, I. 6. – P. 7557–7563.
6. Balabanov S.S., Yavetskiy R.P., Belyaev A.V., Gavrishchuk E.M., Drobotenko V.V., Evdokimov I.I., Novikova A.V., Palashov O.V., Permin D.A., Pimenov V.G. Fabrication of transparent MgAl₂O₄ ceramics by hot-pressing of sol-gel-derived nanopowders // Ceramics International. – 2015. – 41. – 13366–13371.
7. Ganesh I., Bhattacharjee S., Saha B.P., Johnson R., Mahajan Y.R. A new sintering aid for magnesium aluminate spinel // Ceramics International. – 2001. – Vol. 27, I. 7. – P. 773–779.
8. Nečina V., Hostaša J., Pabst W., Veselý M. Magnesium fluoride (MgF₂) – A novel sintering additive for the preparation of transparent YAG ceramics via SPS // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol. 42, I. 7. – P. 3290–3296.