

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»**

На правах рукописи

Хуан Фули

Хуан Фули

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО
ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМО-МАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ С
ОПТИМИЗАЦИЕЙ СОСТАВА СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК**

2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Хасанов Олег Леонидович

Томск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ.....	14
1.1. Свойства алюмомагниевои шпинели и спекающих добавок.....	16
1.1.1. Физико-химические свойства АМШ.....	16
1.1.2. Физико-химические свойства оксида бора.....	18
1.1.3. Физико-химические свойства фторида лития.....	19
1.1.4. Физико-химические свойства фторида магния.....	21
1.2. Современные технологии изготовления оптически прозрачной АМШ- керамики.....	22
1.3. Влияние параметров электроимпульсного плазменного спекания на свойства оптически прозрачной АМШ-керамики.....	26
1.3.1. Влияние температуры спекания.....	26
1.3.2. Влияние давления статической подпрессовки.....	29
1.3.3. Влияние скорости нагрева.....	32
1.3.4. Влияние продолжительности изотермической выдержки.....	34
1.4. Термическая обработка прозрачной АМШ-керамики.....	35
1.5. Влияние спекающих добавок на структуру и свойства прозрачной АМШ- керамики.....	37
1.5.1. Оксид бора.....	38
1.5.2. Фторид лития.....	39
1.5.3. Фторид магния.....	41

Выводы по главе 1. Постановка цели и задач диссертационного исследования	42
2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	45
2.1. Характеристика исходных порошков.....	45
2.1.1. Нанопорошок АМШ SC30R.....	45
2.1.2. Порошок оксида бора.....	46
2.1.3. Порошок фторида лития.....	47
2.1.4. Порошок фторида магния.....	49
2.2. Изготовление прозрачной керамики из нанопорошков АМШ.....	51
2.3. Методы исследования и методики определения свойств прозрачной АМШ-керамики.....	52
2.3.1. Рентгенофазовый анализ.....	52
2.3.2. Гранулометрический анализ.....	53
2.3.3. БЭТ-анализ.....	53
2.3.4. Электронная микроскопия.....	55
2.3.5. Определение физико-механических и оптических свойств образцов	55
2.4. Методология исследования.....	56
3. ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ КОНСОЛИДАЦИИ МЕТОДОМ ЭИПС И НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ АМШ-КЕРАМИКИ.....	59
3.1. Исследование процессов уплотнения и формирования структуры АМШ-керамики с применением оксида бора.....	59
3.2. Исследование процессов уплотнения и формирования структуры АМШ-керамики с применением фторида лития.....	65

3.3. Исследование процессов уплотнения и формирования структуры АМШ-керамики с применением в присутствии фторида магния.....	75
Выводы по главе 3.....	85
4. ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА ОПТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ АМШ-КЕРАМИКИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ МЕТОДОМ ЭИПС.....	87
4.1. Влияние оксида бора.....	87
4.2. Влияние фторида лития.....	92
4.3. Влияние фторида магния.....	98
4.4. Сравнение свойств разработанной прозрачной керамики с мировыми аналогами.....	104
Выводы по главе 4.....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	108
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	112
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	114

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Оптически прозрачная керамика на основе алюмомагниевого шпинели (АМШ, $MgAl_2O_4$) является перспективным функциональным материалом для применения в современных высокотехнологичных отраслях промышленности, предъявляющих высокие требования к оптическим и физико-механическим свойствам используемых материалов [1].

Изготовление прозрачной АМШ-керамики с наномасштабным (субмикронным) размером зёрен традиционными методами порошковой технологии (свободным спеканием, горячим прессованием и горячим изостатическим прессованием) сопряжено с рядом технологических ограничений и проблем.

Перспективный метод изготовления оптически прозрачной АМШ-керамики - электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС). Он позволяет за короткое время (десятки минут) получить изделие с плотностью, близкой к теоретической, а также сохранить структуру и фазовый состав спекаемого материала на уровне исходного порошка [2–5].

Однако эффективность метода ЭИПС для изготовления оптически прозрачной керамики ограничена. Получение керамики с высокой прозрачностью сопряжено с проблемами «потемнения» материала в результате образования кислородных вакансий и/или загрязнения углеродом от графитовых элементов пресс-форм.

Указанные проблемы могут быть решены с применением спекающих добавок - таких, как фторид лития (LiF) [4, 5], фторид магния (MgF_2) [6] и оксид бора (B_2O_3) [7]. Использование этих добавок в количестве до 1 мас. % приводит к образованию жидкой фазы в процессе спекания, интенсификации процессов массопереноса, что способствует улучшению процесса консолидации спекаемых частиц АМШ. Кроме того, при использовании фторидных соединений в качестве

спекающих добавок образуются летучие соединения фтора с углеродом. Это минимизирует или исключает потемнение спекаемой керамики, связанное с загрязнением углеродом.

В связи с этим актуальным направлением научных исследований является разработка и оптимизация технологических процессов ЭИПС оптически прозрачной керамики на основе нанопорошков АМШ с обоснованным выбором состава и концентраций спекающих добавок MgF_2 , V_2O_5 и LiF .

Диссертационная работа частично выполнена в рамках проекта РНФ № 23-73-01241 «Армированная прозрачная керамика на основе алюмомагниевого шпинели для работы в экстремальных условиях» (2023-2025 гг.).

Степень разработанности темы диссертационного исследования

Аналитический обзор литературы по теме диссертационного исследования показал, что наиболее цитируемые работы по разработкам и исследованиям оптически прозрачной АМШ-керамики опубликованы научными коллективами под руководством Ganesh I. (Индия) [8], Reimanis I. (США) [5], Rubat du Merac M. (Германия) [9], Goldstein A. (Израиль) [10], Wang C. (Китай) [11], Балабанова С.С. [12], Лукина Е.С. (Россия) [1]. Исследования по синтезу и характеристике порошков АМШ ведутся научными коллективами под руководством Ganesh I. (Индия) [13], Răscariu C. (Румыния) [14], Mouyane M. (Франция) [15], Montouillout V. (Франция) [16], Varuah B. (Индия) [17, 18] и Шеховцова В.В. (ТГАСУ, Россия) [19–21], по изготовлению и исследованию прозрачной АМШ-керамики методом горячего прессования и горячего изостатического прессования — Ting C.J. (Китай) [22, 23], Luo W. (Китай) [24, 25], Tsukuma Koji (Япония) [7]. Метод ЭИПС для изготовления прозрачной АМШ-керамики применялся научными группами под руководством: Morita K. и Kim B.N. (Национальный институт материаловедения, Япония) [26–29], Frage N. (Университет им. Бен-Гуриона в Негеве, Израиль) [30, 31], Nečina V. (Химико-технологический университет в Праге, Чехия) [4, 32].

В настоящее время исследования направлены на совершенствование метода ЭИПС для изготовления прозрачной АМШ-керамики, а также разработку способов повышения и регулирования эксплуатационных свойств материалов на основе АМШ.

Тем не менее, ряд ключевых вопросов остается изученным не до конца. В частности, недостаточно исследованы вопросы, связанные с применением спекающих добавок. Практически не изучено влияние фторида магния (MgF_2) и оксида бора (B_2O_3) на процесс ЭИПС и кинетику уплотнения АМШ-керамики, не определены доминирующие механизмы диффузии в условиях интенсивной термической и компрессионной консолидации. Не определена роль спекающих добавок MgF_2 и B_2O_3 в формировании морфологии и микроструктуры спеченной АМШ-керамики (рост зёрен, пористость, фазовый состав). Не установлены закономерные связи между концентрацией добавок, физико-механическими и оптическими свойствами АМШ-керамики.

Объект исследования – наноразмерный порошок алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$), наноразмерные и субмикронные порошки спекающих добавок фторида магния (MgF_2), оксида бора (B_2O_3), фторида лития (LiF) и оптически прозрачная керамика на их основе.

Предмет исследования – процессы консолидации и формирования структуры оптически прозрачной керамики на основе нанопорошков алюмомагниевого шпинели в присутствии и при отсутствии спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF .

Цель работы – разработка составов и оптимизация технологических процессов электроимпульсного плазменного спекания наноструктурированной оптически прозрачной керамики на основе нанопорошков алюмомагниевого шпинели и спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF .

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Обоснование выбора нанопорошков АМШ и порошков спекающих добавок: MgF_2 , B_2O_3 , и LiF . Характеризация микроструктуры, морфологии, фазового и гранулометрического состава исходных порошков.

2. Исследование процессов электроимпульсного плазменного спекания АМШ-керамики с применением спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF . Определение зависимостей формирования микроструктуры, морфологии и фазового состава оптически прозрачной АМШ-керамики от типа и концентрации спекающей добавки.

3. Изучение влияния типа и концентрации спекающей добавки на оптические и физико-механические свойства оптически прозрачной АМШ-керамики. Установление закономерных связей между типом, концентрациями спекающих добавок, оптическими и физико-механическими свойствами прозрачной АМШ-керамики.

4. Разработка практических рекомендаций по эффективному применению спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF для изготовления прозрачной АМШ-керамики с оптимальным комплексом оптических и физико-механических характеристик.

Научная новизна работы

1. Впервые научно обоснована и экспериментально подтверждена эффективность использования MgF_2 в качестве спекающей добавки при ЭИПС прозрачной АМШ-керамики. Определена оптимальная концентрация добавки MgF_2 производства КНР (0,025 мас. %), обеспечивающая формирование керамики с наномасштабным размером зёрен (средний размер зёрен 260 нм) и с наилучшим комплексом оптических и физико-механических свойств: светопропусканием 85 % на $\lambda = 600$ нм при толщине 1 мм, микротвёрдостью $16,0 \pm 0,3$ ГПа и трещиностойкостью $3,34 \pm 0,09$ МПа·м^{1/2}.

2. Впервые проведены комплексные исследования процессов спекания методом ЭИПС прозрачной АМШ-керамики с применением спекающей добавки MgF_2 .

3. Впервые установлено, что для сохранения наномасштабного размера зёрен и комплекса требуемых в эксплуатации оптических и физико-механических характеристик прозрачной АМШ-керамики концентрация спекающих добавок B_2O_3 и LiF не должна превышать 0,05 мас. %, а спекающей добавки MgF_2 не должна превышать 0,1 мас. %.

Теоретическая значимость диссертационной работы

Сформулированы положения, вносящие вклад в расширение представлений о процессах интенсивной консолидации методом ЭИПС нанопорошков АМШ для спекания оптически прозрачной керамики со спекающими добавками MgF_2 , B_2O_3 и LiF и расширяющие границы практической применимости концентраций указанных трёх типов спекающих добавок.

Практическая значимость диссертационной работы

1. Разработаны практические рекомендации по выбору оптимального типа и концентраций спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF , позволяющие улучшить светопропускание в видимой области спектра прозрачной АМШ-керамики (от 19 до 34 %) без ухудшения её физико-механических свойств и светопропускания в ИК-области спектра.

2. Для изготовления прозрачной АМШ-керамики с максимальной относительной плотностью 99,8 %; светопропусканием 85 % на $\lambda = 600$ нм и 86 % на $\lambda = 4500$ нм при толщине 1 мм; высокой твердостью $16,0 \pm 0,3$ ГПа и трещиностойкостью $3,34 \pm 0,09$ МПа \cdot м^{1/2} определен оптимальный тип и концентрация спекающей добавки: MgF_2 -Нawk с концентрацией 0,025 мас. %.

3. Установлено, что увеличение концентрации спекающих добавок MgF_2 в количестве 0,25 – 1 мас. %, B_2O_3 и LiF в количестве 0,1 – 1 мас. % приводит к

росту размеров зёрен за пределы микронного диапазона (до 14,8 мкм) и к повышению пористости до 2,2 %, что вызывает значительное ухудшение оптических и физико-механических свойств прозрачной АМШ-керамики, изготовленной методом ЭИПС.

Методология диссертационной работы основана на рабочей гипотезе, что для повышения оптических характеристик и минимизации загрязнения прозрачной АМШ-керамики углеродом от элементов пресс-форм установки ЭИПС, а также для достижения комплекса наилучших оптических и физико-механических свойств следует применять высокочистые наноразмерные порошки АМШ с кубической кристаллической структурой в сочетании со спекающими добавками MgF_2 и LiF , которые связывают примесный углерод в летучие фториды, а также обеспечивать быструю консолидацию таких составов порошков для предотвращения интенсивного роста зёрен и формирования беспористой структуры.

Выбор спекающих добавок MgF_2 , LiF и B_2O_3 основан на гипотезе об их способности формировать жидкую фазу, интенсифицирующую диффузионные процессы при спекании.

Методы исследования

Для изготовления оптически прозрачной АМШ-керамики в работе использован современный технологический метод ЭИПС, обеспечивающий интенсивную консолидацию вследствие одновременного компрессионного и термического воздействия на спекаемые порошки с прямым пропуском импульсов электрического тока.

Для изучения и характеристики оксидных и фторидных нано- и субмикронных порошков, морфологической и кристаллической структуры, оптических и физико-механических свойств спечённых оптически прозрачных керамических материалов применён комплекс современных аналитических методов: электронная и оптическая микроскопия; анализ дисперсности порошков

лазерной дифракцией; метод Брунаэра, Эммета, Теллера (БЭТ); рентгенофазовый анализ; дилатометрия; методы микроиндентирования; спектрофотометрия.

Положения, выносимые на защиту

1. Применение спекающих добавок V_2O_3 , LiF-Aikeshiji в количестве от 0,01 до 0,05 мас. % и добавки MgF_2 в количестве от 0,01 до 0,1 мас. % обеспечивает спекание оптически прозрачной АМШ-керамики из нанодисперсного порошка $MgAl_2O_4$, имеющую относительную плотность до 99,8 % и светопропускание до 85 % на $\lambda = 600$ нм при толщине 1 мм.

2. Определены оптимальные концентрации спекающих добавок MgF_2 , V_2O_3 и LiF, обеспечивающие повышение оптических свойств прозрачной АМШ-керамики совместно с требуемыми эксплуатационными физико-механическими свойствами:

- добавка 0,025 мас. % MgF_2 -Hawk обеспечивает наилучший комплекс свойств: светопропускание 85 % на $\lambda = 600$ нм и 86 % на $\lambda = 4500$ нм при толщине 1 мм совместно с микротвёрдостью $16 \pm 0,3$ ГПа, трещиностойкостью $3,34 \pm 0,09$ МПа \cdot м^{1/2};

- добавка 0,01 мас. % V_2O_3 обеспечивает наилучший комплекс свойств: светопропускание 73 % на $\lambda = 600$ нм и 85 % на $\lambda = 4500$ нм при толщине 1 мм совместно с микротвёрдостью $16,7 \pm 0,3$ ГПа и трещиностойкостью $3,54 \pm 0,10$ МПа \cdot м^{1/2};

- добавка 0,01 мас. % LiF-Aikeshiji обеспечивает наилучший комплекс свойств: светопропускание 70 % на $\lambda = 600$ нм и 83 % на $\lambda = 4500$ нм при толщине 1 мм совместно с микротвёрдостью $16,1 \pm 0,3$ ГПа, трещиностойкостью $3,66 \pm 0,10$ МПа \cdot м^{1/2}.

3. Введение в АМШ-керамику спекающей добавки V_2O_3 в количестве до 0,05 мас. %, а LiF-Aikeshiji и MgF_2 в количестве до 0,1 мас. % обеспечивает

формирование наномасштабной структуры со средним размером зёрен, не превышающим 620 нм, а ОКР – 680 нм.

Личный вклад автора

Автор лично подготовила аналитический обзор современного состояния технологий оптически прозрачной АМШ-керамики с использованием спекающих добавок; проводила экспериментальные исследования по подготовке и спеканию методом ЭИПС исследуемых смесей порошков АМШ со спекающими добавками MgF_2 , LiF и B_2O_3 ; выполнила обработку, анализ и интерпретацию полученных экспериментальных данных. Соискатель участвовала в планировании комплекса экспериментальных исследований с применением соответствующих методов характеристики порошков, тестирования оптических и физико-механических свойств спеченных материалов; в подготовке к публикации статей и докладов; в редактировании текста диссертационной работы.

Соответствие паспорту специальности.

Диссертационная работа соответствует следующим пунктам Паспорта научной специальности 2.6.6. «Нанотехнологии и наноматериалы» (наименование отрасли науки – технические):

1. Методы получения наноматериалов, композитных структур, структур пониженной размерности, приборов и интегральных устройств на их основе.
2. Структурные, морфологические и механические свойства наноматериалов и композитных структур на их основе.
6. Оптические и фотоэлектрические явления в наноматериалах и композитных структурах.
12. Методы исследования наноматериалов и композитных структур.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность представленных результатов диссертационной работы подтверждается корректностью постановки задач; использованием

обоснованной методологии решения задач; достоверностью статистических данных, полученных с применением комплекса современного технологического, испытательного и аналитического оборудования по стандартным методикам; воспроизводимостью экспериментальных данных; соответствием полученных результатов современному уровню знаний в исследуемой области науки по сопоставлению с опубликованными результатами независимых исследований. Обоснованность выводов и рекомендаций диссертационной работы подтверждена публикациями в рецензируемых международных журналах, в том числе в высокорейтинговых.

Диссертационная работа выполнена на оборудовании ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета (<https://ckp-rf.ru/catalog/ckp/3140/>).

Апробация работы

Результаты диссертационного исследования были представлены и обсуждены в 12 докладах, представленных в соавторстве на 9 международных и 1 всероссийской конференции.

Публикации.

Основные положения и результаты диссертационной работы опубликованы в 6 научных статьях в журналах, индексируемых Scopus/Web of Science, в том числе в журналах первого квартиля и в изданиях из рекомендованного списка ВАК.

Структура и объем диссертации: диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованной литературы из 152 наименований. Работа изложена на 134 листах машинописного текста, содержит 21 таблицу и 34 рисунка.

1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ

Оптически прозрачная керамика относится к классу функциональных материалов. Она сочетает в себе высокие механические и оптические характеристики, которые сопоставимы со свойствами монокристаллов и оптических стекол. Развитие оптически прозрачной керамики началось с 60-х годов XX века и с тех пор привлекло значительное внимание исследователей и инженеров благодаря множеству преимуществ и широкому спектру практических применений. По определению, предложенному японскими учеными, прозрачная керамика — это материал, изготовленный путем спекания из неорганических порошков и обладающий светопропусканием (T) более 40 % [33].

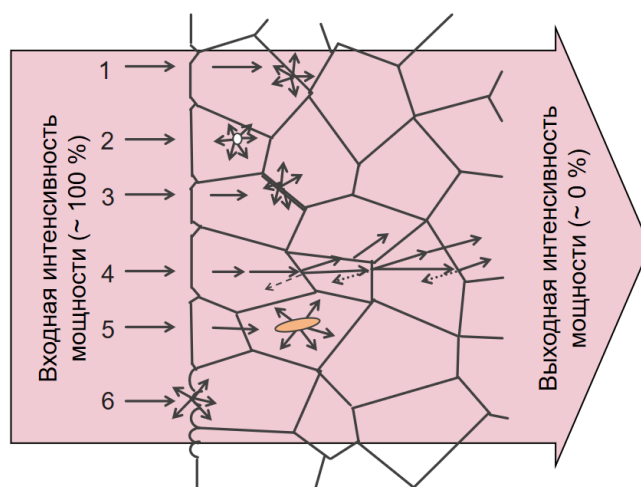
Впервые прозрачная керамика из оксида алюминия (Al_2O_3) была разработана компанией General Electric (GE) в 1959 году и имела торговое название Lucalox [33]. Она характеризовалась беспористой структурой и высоким светопропусканием (до 90 % в видимой области спектра) [33]. С тех пор разработка и исследование оптически прозрачной керамики начались во многих странах, включая Японию, Великобританию, Германию, СССР и США. За прошедшее время были разработаны оптически прозрачные материалы из Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO, CaO, ZrO_2 , $MgAl_2O_4$, Si_3N_4 , AlON, MgF_2 , ZnS, Sc_2O_3 , YAG, TiO_2 и др. Область применения указанных оптически прозрачных керамических материалов (ОПКМ) достаточно широка: оптическое приборостроение, источники света, лазерная техника, медицинская техника, энергетика, строительство, авиационная и автомобильная промышленность [1–7, 33].

Более точная классификация прозрачной керамики представлена в работах [34, 35]. Авторы классифицируют прозрачную керамику в зависимости от пористости и коэффициента светопропускания (таблица 1.1) [34, 35].

Таблица 1.1 – Классификация керамики по значению коэффициента светопропускания и пористости

Классификация керамики	Коэффициент светопропускания, %	Пористость, %
Малопрозрачная	До 10	От 1 до 1,5
Полупрозрачная	От 10 до 40	От 0,1 до 1
Прозрачная	От 40 до 80	От 0 до 0,1
Высокопрозрачная	Выше 80	0

Согласно исследованию [36], основными источниками рассеяния света в ОПКМ высокой чистоты являются шероховатые поверхности (из-за нерегулярной микроморфологии материала), поры (обусловленные их размерами, плотностью и пространственным распределением) и границы зёрен (из-за различия в показателях преломления), изображенные на рисунке 1.1 [36].



1 - границы зёрен, 2 - поры, 3 - включения вторичных фаз, 4 - двойное лучепреломление, 5 - примесные фазы и 6 - шероховатости поверхности

Рисунок 1.1 – Источники рассеяния света в керамике [36]

Кроме перечисленных выше факторов, качество исходных порошков также существенно определяет оптические и эксплуатационные свойства ОПКМ. Для изготовления высокоэффективных ОПКМ необходимо использовать исходное сырье в виде наноразмерных порошков со сферической морфологией частиц и мономодальным распределением по размеру. Обеспечение оптимальных

оптических характеристик требует применения материалов с кубической симметрией кристаллической решётки, а также реализации технологических режимов спекания, гарантирующих достижение максимальной плотности консолидированной структуры при сохранении химической чистоты, кристаллической структуры и фазового состава материала.

1.1. Свойства алюмомагниевого шпинели и спекающих добавок

1.1.1. Физико-химические свойства АМШ

Алюмомагниевого шпинель (АМШ, $MgAl_2O_4$) является бинарным термодинамическим устойчивым соединением в системе $MgO-Al_2O_3$, её химическая формула — $MgAl_2O_4$. Она впервые была получена Рэнкином и Марвиным при исследовании бинарной системы $MgO-Al_2O_3$ [33, 37]. Стехиометрический состав АМШ - 28,2 мол. % MgO и 71,8 мол. % Al_2O_3 . Температура плавления $MgAl_2O_4$ составляет 2135 ± 30 °С. Фазовая диаграмма системы $MgO-Al_2O_3$ представлена на рисунке 1.2 [38].

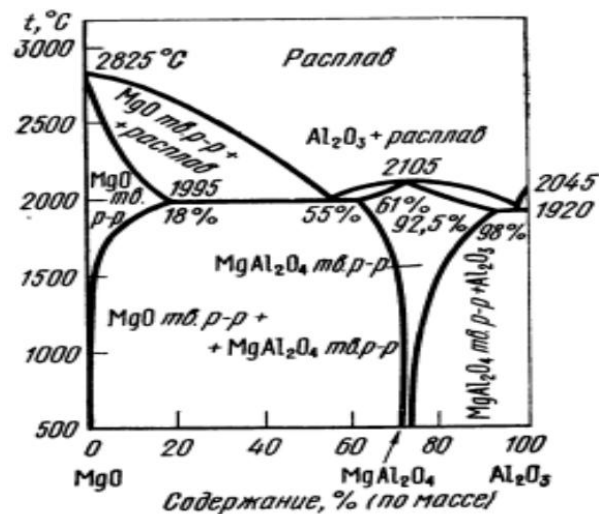


Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма бинарной системы $MgO-Al_2O_3$ [38]

Алюмомагниевого шпинель кристаллизуется в кубической сингонии, которая принадлежит к пространственной группе $Fd\bar{3}m$. Она состоит из тетраэдрических и октаэдрических координационных центров, занимаемых

ионами Mg^{2+} и Al^{3+} [39, 40], как показано на рисунке 1.3 [8]. Полиморфные превращения отсутствуют.

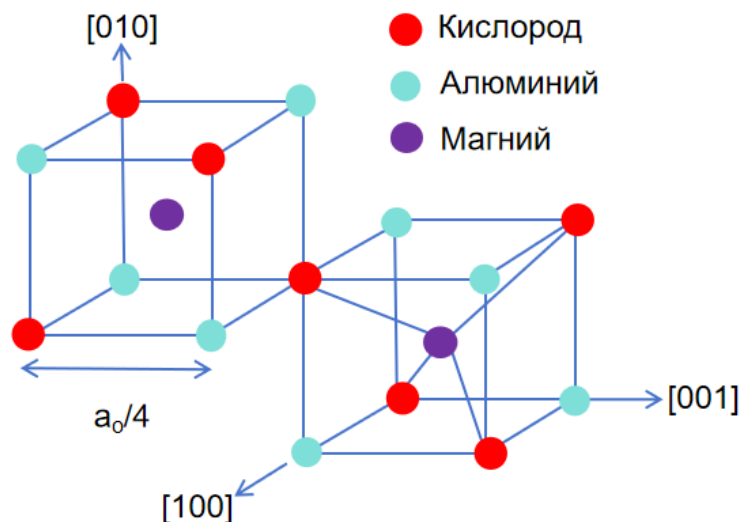


Рисунок 1.3 – Кристаллическая решётка $MgAl_2O_4$ [8]

АМШ-керамика отличается исключительным комплексом физико-механических характеристик, охватывающих сравнительно невысокую плотность (теоретическое значение - $3,58 \text{ г/см}^3$), высокую твёрдость, прочность на изгиб, термическую стабильность, устойчивость к химическим воздействиям и ударным нагрузкам, а также выдающиеся оптические характеристики [1, 8, 9]. Свойства АМШ-керамики подробно представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Свойства прозрачной АМШ-керамики

Свойство	Значение
Плотность, г/см^3	3,58
Кристаллическая структура	Кубическая
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	2135
Диапазон пропускания, $\mu\text{м}$	0,19~7
Теоретическое пропускание (на длине волны (λ) 4,8 $\mu\text{м}$), %	>80
Показатель преломления (на $\lambda = 532 \text{ нм}$)	1,71
Микротвёрдость (H_V), ГПа	15,0
Трещиностойкость (K_{IC}), $\text{МПа/м}^{1/2}$	1,4~2,0
Механическая прочность, НВ	1406~1679
Прочность на изгиб, МПа	110~245
Химическая стойкость	HF, H_2SO_4 , HNO_3

Благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных характеристик АМШ-керамика востребована в различных высокотехнологичных отраслях промышленности, таких как оптика и фотоника, лазерная техника, аэрокосмическая техника и электроника [8, 9, 40].

1.1.2. Физико-химические свойства оксида бора

Оксид бора (B_2O_3) представляет собой бинарное неорганическое соединение, образованное бором и кислородом. B_2O_3 является полиморфным и существует, преимущественно, в виде гексагональной (α) и моноклинной модификации (β) оксида бора.

Стабильной, в термодинамическом отношении, является гексагональная модификация B_2O_3 . Она обладает упорядоченной структурой, обеспечивающей высокую воспроизводимость её физических характеристик в широком диапазоне внешних условий. Переход α - B_2O_3 в β - B_2O_3 происходит в условиях относительно низких температур (около 400 °С) и достаточно высоких давлений (около 2,2 ГПа). Тем не менее, фазовые состояния системы В–О остаются недостаточно изученными [41]. Достаточно изучены лишь низший оксид $B_{13}O_3$ и трёхвалентный оксид B_2O_3 [42].

На рисунке 1.4 представлено изображение кристаллической решётки B_2O_3 гексагональной модификации [42, 43]. Атомы бора окружены атомами кислорода, с которыми формируют устойчивые связи.

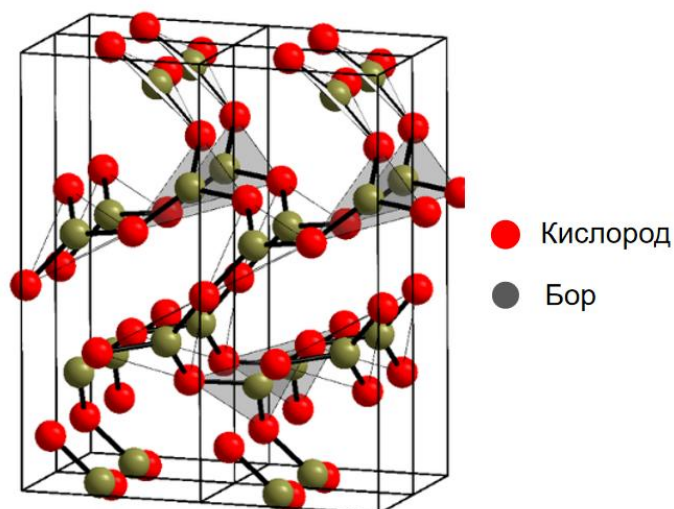


Рисунок 1.4 – Кристаллическая решётка гексагональной модификации B_2O_3
[42,43]

Теоретическая плотность B_2O_3 составляет $2,46 \text{ г/см}^3$, температура плавления - $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Расплав оксида бора проявляет высокую реакционную способность по отношению к оксидным соединениям [43]. Основные свойства оксида бора представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Физико-химические свойства оксида бора (B_2O_3) [43]

Свойство	Значение
Температура плавления, $^\circ\text{C}$	450
Точка кипения, $^\circ\text{C}$	1860
Плотность, г/см^3	2,46
Твердость по Виккерсу, ГПа	16
Растворимость, г в 100 г воды	2,2

1.1.3. Физико-химические свойства фторида лития

Фторид лития (LiF) — это вещество, имеющее вид белого порошка либо прозрачных бесцветных кристаллов. Кристаллическая структура LiF (рисунок 1.5) относится к кубической сингонии с пространственной группой $Fm\bar{3}m$ [44].

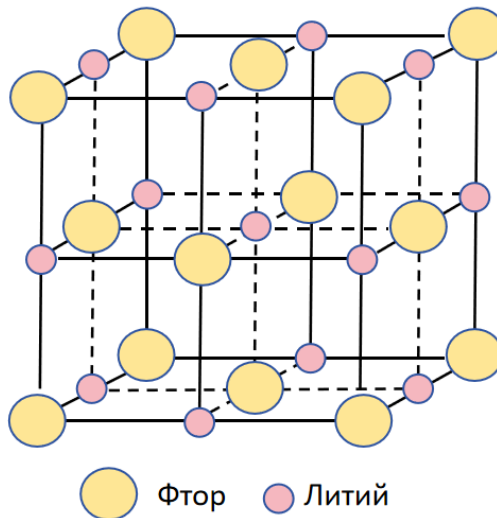


Рисунок 1.5 – Кристаллическая решётка LiF [44]

Диаграмма состояния системы Li–F представлена на рисунке 1.6.

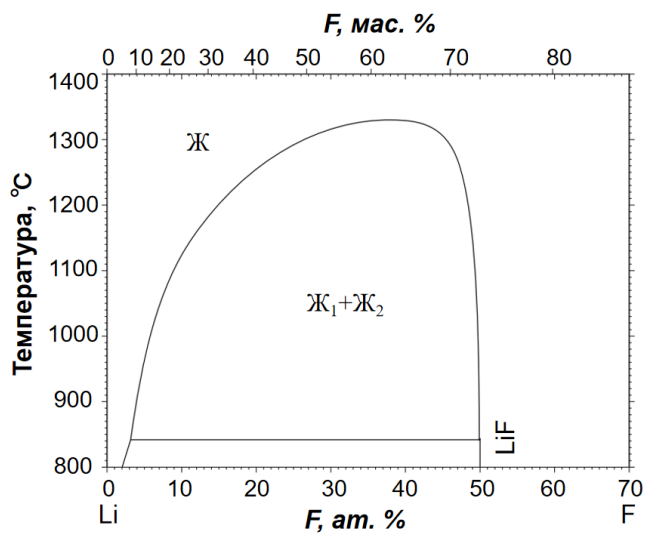


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния системы Li–F [45, 46]

В системе Li–F существует один эвтектический состав LiF, который образуется при температуре ~ 850 °C и содержании Li – 50 ат. %, F – 50 ат. %.

Фторид лития плохо растворяется в воде, не растворяется в спиртах, но растворяется в кислотах. Он пропускает электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн (от 0,11 до 6 мкм). Температура плавления LiF – около 850 °C, температура кипения - около 1675 °C. Характеристики фторида лития

(LiF) представлены в таблице 1.4. В настоящей диссертационной работе LiF применялся в качестве спекающей добавки при получении АМШ-керамики.

Таблица 1.4 – Физико-химические свойства фторида лития (LiF) [44]

Свойство	Значение
Плотность, г/см ³	2,64
Кристаллическая структура	Гранецентрированная кубическая
Температура плавления, °С	848
Точка кипения, °С	1675
Показатель преломления на $\lambda=620$ нм	1,3915
Растворимость, г в 100 г воды	0,134
Диапазон пропускания, мкм	0,11–6,0
Показатель преломления (n) $\lambda=589$ нм	1,39

1.1.4. Физико-химические свойства фторида магния

Фторид магния (MgF_2) – неорганическое соединение магния и фтора. Кристаллическая решётка MgF_2 – тетрагональная (рисунок 1.7), где каждый ион магния (Mg^{2+}) находится в окружении шести ионов фтора (F^-).

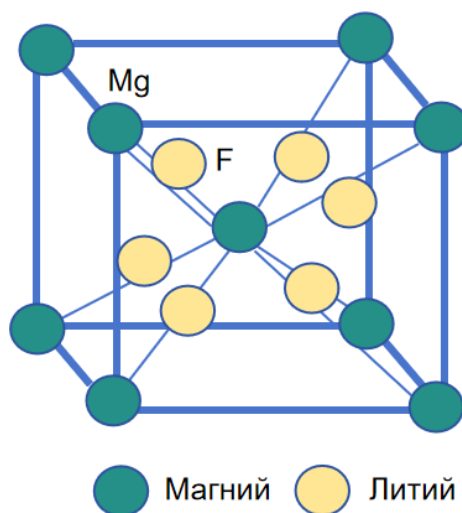


Рисунок 1.7 – Кристаллическая структура MgF_2 [47]

Диаграмма состояния системы Mg–F в настоящей работе не представлена, ввиду недостаточной изученности и сложности построения такой диаграммы. С одной стороны, фтор при высоких температурах – весьма агрессивный газ, а

магний обладает повышенной летучестью, с другой стороны область существования стехиометрического соединения MgF_2 относительно «узкая».

Фторид магния плохо растворяется в воде и не растворяется в этаноле. Температура плавления составляет $1263\text{ }^{\circ}C$, а температура испарения - $2227\text{ }^{\circ}C$. Изделия на основе MgF_2 характеризуются высокими оптическими и механическими характеристиками, устойчивостью к воздействию высокоэнергетического излучения, значительной коррозионной стойкостью, а также хорошей термической стабильностью. В таблице 1.5 представлены свойства MgF_2 [47].

Таблица 1.5 – Физико-химические свойства фторида магния (MgF_2) [47]

Свойство	Значение
Плотность, г/см ³	3,18
Сингония	Тетрагональная
Температура плавления, $^{\circ}C$	1263
Точка кипения, $^{\circ}C$	2227
Растворимость, г в 100 г воды	0,013
Диапазон пропускания, мкм	0,13–7,0
Показатель преломления на $\lambda=589\text{ нм}$	1,38

В диссертационной работе фторид магния использован в качестве спекающей добавки для изготовления АМШ-керамики.

1.2. Современные технологии изготовления оптически прозрачной АМШ-керамики

Технологический процесс изготовления оптически прозрачной керамики включает несколько основных этапов: синтез порошкового материала, формование и спекание. Технологии химического синтеза являются отдельными предметами исследования и напрямую не относятся к теме настоящей диссертационной работы. В данном разделе подробное внимание уделено анализу современного состояния технологий изготовления оптически прозрачной АМШ-керамики.

Спекание является сложным физико-химическим процессом, который может происходить как без приложения внешнего давления (свободное спекание), так и под давлением (спекание под давлением) [33]. В настоящее время для изготовления оптически прозрачной керамики широко применяются методы свободного атмосферного спекания (САС), горячего прессования (ГП), горячего изостатического прессования (ГИП) и электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС).

В таблице 1.6 представлена классификация методов спекания изделий из объемных наноматериалов [48, 49], в том числе оптически прозрачной керамики.

Таблица 1.6 – Классификация методов спекания [48, 49]

Методы спекания	Спекание без давления	Свободное реакционное спекание		
		Свободное атмосферное спекание		
		Термическое плазменное спекание		
		Высокочастотное и сверхвысокочастотное спекание		
	Спекание под давлением	Газовое прессование	Горячее изостатическое давление	
			Спекание высоким давлением газовой реакцией	
		Твердотельное прессование	Горячее прессование	
			Электроимпульсное плазменное спекание	
		Спекание под сверхвысоким давлением		

САС - широко распространенный метод изготовления керамических материалов. Он осуществляется путем высокотемпературной консолидации предварительно сформированных порошковых компактов в специализированных печах с различной атмосферой (воздух, вакуум, инертные газы, водород и т.д.). Недостатком метода является необходимость длительных выдержек при высоких температурах, а также невозможность приложения давления в процессе высокотемпературной обработки [49].

Вторым по распространённости методом является ГП и ГИП. Сущность ГП заключается в совмещении компрессионного и термического воздействия, то

есть процесс прессования и спекания происходит одновременно. Основные преимущества ГП и ГИП по сравнению с методом САС заключаются в снижении температуры и продолжительности процесса. Однако, снижение продолжительности не является достаточным для ограничения роста зёрен. Недостатками являются высокая себестоимость и энергоёмкость, ограниченная производительность и трудность при изготовлении изделий сложной формы [48].

В последние десятилетия большое внимание уделяется методу ЭИПС, также известному как «Spark Plasma Sintering» (SPS), «Field-Assisted Sintering» (FAST), «Pulsed Electric Current Sintering» (PECS). ЭИПС, аналогично методам ГП, одновременно сочетает компрессионное и термическое воздействие. В отличие от рассмотренных ранее методов, процесс ЭИПС протекает за короткое время, обеспечивает сохранение исходного фазового состава, микроструктуры и чистоты консолидируемого материала, что является особо актуальным для оптически прозрачной керамики [48, 50], а также может способствовать улучшению физико-механических свойств керамики [11, 26, 51–55].

Об успешном изготовлении оптически прозрачной керамики различных составов методом ЭИПС сообщается в работах [51, 52, 55–65].

Недостатками метода ЭИПС являются относительно высокая стоимость оборудования, сравнительно низкая величина рабочего давления подпрессовки (около 100 МПа), трудность в изготовлении крупногабаритной керамики или изделий со сложной геометрической формой.

Первая полупрозрачная АМШ-керамика была получена компанией “General Electric Co.” (Филадельфия, Пенсильвания) методом САС при температуре 1900 °С в атмосфере Н₂ в 1969 г [66]. Вместе с тем, интенсивные научные изыскания в сфере создания оптически прозрачных керамических материалов на основе АМШ активизировались лишь с 1974 года, когда была опубликована работа Раймонда Браттона [67], в которой была показана возможность получения полупрозрачной АМШ-керамики посредством

вакуумного спекания. В дальнейшем для изготовления прозрачной АМШ-керамики стали использовать методы ГП, ГИП и ЭИПС, поскольку методами САС получение прозрачной керамики весьма проблематично, а в известных работах [67, 68] сообщается лишь о получении полупрозрачного материала. Современное состояние технологии производства оптически прозрачной АМШ-керамики различными методами частично отражено в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Современное состояние технологии производства оптически прозрачной АМШ-керамики

Метод	Температура спекания, °С	Продолжительность изотермической выдержки	Спекающая добавка	Источник
САС	1900	48 ч.	SiO ₂ + LiO ₂	[66]
	1700	15 ч.	B ₂ O ₃	[69]
ГП	1500	12 ч.	-	[70]
	1600	1 ч.	LiF	[71]
	1650	3 ч	LiF	[72]
ГИП	1650	5 ч.	-	[73]
	1600	3 ч.	CaO	[74]
	1600	2 ч	-	[75]
	1650	3 ч.	-	[76]
	1500	4 ч.	LiF	[77]
ЭИПС	1300	3 мин.	-	[11]
	1300	10 мин.	-	[51]
	1300	20 мин.	-	[78]
	1300	20 мин.	-	[79]
	1325	20 мин.	-	[80]
	1325	0	-	[81]

Представленные в таблице сведения указывают на перспективность и актуальность применения метода ЭИПС для изготовления прозрачной АМШ-керамики с позиции температуры и продолжительности процесса спекания.

Однако существует ряд проблем, характерных для метода ЭИПС при изготовлении прозрачной керамики с высоким светопропусканием. Наиболее

актуальной является проблема «потемнения» прозрачной керамики в процессе высокотемпературной консолидации. «Потемнение» керамики связывают с возникновением кислородных вакансий или загрязнением спекаемого материала графитом при проведении ЭИПС [29, 82, 83].

Для решения указанной проблемы могут быть использованы разные способы: термическая обработка на воздухе исходного порошка и/или керамики [83, 84], применение платиновой фольги [85], введение спекающих добавок, «защищающих» от углеродного загрязнения (например: фторид лития LiF [4, 86], фторид магния MgF_2 [87], а также применение высокого давления прессования (400 ~ 1000 МПа) в сочетании с пониженными температурами спекания [26, 29, 30, 88, 89].

Далее подробно рассмотрим влияние различных параметров (температура, давление, скорость нагрева, продолжительность изотермической выдержки) ЭИПС на свойства прозрачной АМШ-керамики.

1.3. Влияние параметров электроимпульсного плазменного спекания на свойства оптически прозрачной АМШ-керамики

В технологии ЭИПС контролируемые параметрами являются температура спекания, скорость нагрева, давление статической подпрессовки, продолжительность изотермической выдержки и скважность импульсов электрического тока. Под режимами, обычно, понимается сочетание указанных параметров. Далее подробно рассмотрим влияние параметров и режимов ЭИПС на микроструктуру, оптические и физико-механические свойства оптически прозрачной АМШ-керамики.

1.3.1. Влияние температуры спекания

Температура является одним из важных параметров процесса спекания. Поскольку формирование плотного материала методом ЭИПС проходит при меньших температурах по сравнению с ГП, ГИП и САС, то вопрос влияния

температуры на микроструктуру и физико-механические свойства прозрачной АМШ-керамики представляет научный и практический интерес.

В работе [26] было изучено влияние температуры спекания на размеры зёрен и плотность керамики. ЭИПС проводили при температурах от 1275 до 1500 °С. В результате была получена прозрачная АМШ-керамика со средними размерами зёрен (d_{cp}) от 0,4 до 1,2 мкм. Авторы отмечают, что интенсивный рост зерен и падение оптических характеристик фиксировались при превышении температуры 1350 °С, тогда как температурный диапазон 1275 – 1325 °С оптимален для достижения максимальной плотности.

Авторы [80] изучали влияние температуры ЭИПС в диапазоне от 1250 до 1375 °С на оптические свойства и размер зёрен. Авторы отмечают, что нагрев до температуры 1325 °С обеспечивает получение керамического материала со d_{cp} около 1 мкм и T около 70 % на длине волны (λ) 550 нм и около 82 % на $\lambda=2000$ нм. При понижении температуры ЭИПС до 1275 °С наблюдается падение T на $\lambda =550$ нм до 68 % и уменьшение d_{cp} до 240 нм. При увеличении температуры спекания до 1375 °С наблюдается значительный рост d_{cp} до 2,5 мкм и уменьшение плотности материала.

Авторы [89], также изучали влияние температуры спекания на T . АМШ-керамику изготавливали методом ЭИПС в диапазоне температур от 1100 до 1250 °С. Авторы установили, что спекание в диапазоне температуры от 1100 до 1150 °С позволяет минимизировать углеродное загрязнение и увеличить T до 67 % на $\lambda =550$ нм. При нагреве в области температур 1175 – 1250 °С зафиксировано понижение T до 51 % на $\lambda =550$ нм. Керамические образцы, спеченные при температурах 1200 – 1250 °С, оптическое излучение практически не пропускали.

В исследовании [90] показано, что при повышении температуры спекания с 1350 до 1400 °С происходит уменьшение микротвердости (H_V) с 16,7 до 15,6 ГПа, а также понижение T с 74 % до 6 % на $\lambda =600$ нм. Последнее авторы объясняют углеродным загрязнением керамики в процессе ЭИПС, предполагая,

что при температурах выше 1400 °С интенсивность диффузии углеродных кластеров повышается. Это приводит к формированию поглощающих центров и, как следствие, к уменьшению светопропускания и потемнению исследуемых образцов.

В публикации [91] изготовление АМШ-керамики осуществляли методом ЭИПС при температурах 1300 °С, 1350 °С и 1400 °С. Авторы считают температуру спекания 1300 °С оптимальной. Полученный при указанной температуре материал характеризуется T равным 70 % на $\lambda = 550$ нм и 78 % на $\lambda = 1100$ нм, величиной H_V – 18 ГПа и модулем упругости – 228 ГПа. С повышением температуры спекания с 1300 °С до 1400 °С фиксируется рост d_{cp} от 250 нм до 13,6 мкм, снижение H_V до 12 ГПа, модуля упругости до 136 ГПа и относительной плотности ($\rho_{отн.}$) до 99,58 %.

В исследовании [92] показано, что повышение температуры ЭИПС с 1300 до 1500 °С при постоянном давлении 78 МПа способствует повышению d_{cp} с 350 до 950 нм.

В таблице 1.8 представлены обобщенные литературные данные по влиянию температуры спекания ($T_{спек}$) ЭИПС на средний размер зёрен (d_{cp}), светопропускание на $\lambda = 600$ нм ($T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$) и микротвердость (H_V) АМШ-керамики.

Таблица 1.8 – Влияние температуры спекания на средний размер зёрна и светопропускание АМШ-керамики методом ЭИПС

Источник	Средний размер частиц порошков АМШ, нм	$T_{спек}$, °С	d_{cp} , мкм	$T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, %	H_V , ГПа
[11]	60	1300	0,6–0,7	60	-
[26]	360	1300	0,4	60	-
		1400	1,2	35	-
		1500	3,0	<10	-
[80]	85	1275	0,24	71	-
		1300	0,28	73	-
		1375	2,5	55	-

Источник	Средний размер частиц порошков АМШ, нм	$T_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	$d_{\text{ср}}, \text{мкм}$	$T_{(\lambda=600 \text{ нм})}, \%$	$H_V, \text{ГПа}$
[90]	73	1300	-	72	15,6
		1350	-	74	16,7
		1400	-	6	15,1
[91]	150	1300	0,25	70	18
		1350	0,61	57	15
		1400	13,6	8	12
[93]	780	1600	>20	67	-

Таким образом, для изготовления оптически прозрачной АМШ-керамики с наномасштабным размером зёрен, минимальной остаточной пористостью, высокими оптическими и физико-механическими характеристиками, а также с целью минимизации роста зёрен процесс ЭИПС целесообразно проводить при температуре 1300 °С.

1.3.2. Влияние давления статической подпрессовки

Обычно, для изготовления прозрачной АМШ-керамики методом ЭИПС используют давление статической подпрессовки в диапазоне от 50 до 100 МПа, что позволяет получить прозрачную АМШ-керамику с наномасштабной структурой зёрен и высоким светопропусканием [11, 26, 27, 51, 79, 86, 93–95].

В исследовании [51] изучено влияние давления статической подпрессовки в диапазоне 51 – 83 МПа на оптические и механические характеристики прозрачной АМШ-керамики. Установлено, что оптимальное давление статической подпрессовки составляет 73 МПа. При указанном давлении достигается беспористое состояние и высокие оптические и механические свойства: T достигает 74 % на $\lambda = 600$ нм, трещиностойкостью (K_{IC}) составляет 2,4 МПа·м^{1/2}, H_V – 18,52 ГПа и модуль Юнга – 212 ГПа.

В работах [30, 96] представлены результаты исследования влияния давления статической подпрессовки на характеристики прозрачной АМШ-керамики, изготовленной методом ЭИПС. Установлено, что применение

давления статической подпрессовки в диапазоне 150 – 1000 МПа обеспечивает возможность уменьшения температуры спекания до 1000 – 1200 °С и позволяет формировать прозрачную керамику с наномасштабной структурой (50 – 170 нм), хорошими оптическими характеристиками (T достигает 80 – 83 % в видимой области спектра) и повышенной H_V (17 – 18 ГПа). Значительное увеличение оптической прозрачности зафиксировано по сравнению с керамическими образцами, синтезированными в условиях стандартных давлений ЭИПС, авторы связывают с уменьшением концентрации и размеров микроструктурных дефектов, обусловленным воздействием высокого давления. Кроме того, в работах сделан вывод о том, что при высоких давлениях статической подпрессовки процесс уплотнения контролируется механизмом зернограничного скольжения, а не диффузией кислорода.

Несмотря на положительный результат применения высоких давлений статической подпрессовки, их использование в лабораторных условиях и в промышленном производстве ограничено и требует использования дорогостоящих пресс-форм, имеющих относительно сложную конструкцию, и изготовленных из специальных материалов [97–99]. На практике же используют графитовые пресс-формы, предел прочности на сжатие которых ограничен 100 МПа. Вследствие этого при изготовлении АМШ-керамики методом ЭИПС находят широкое применение средние значения давления прессования в диапазоне 50 – 100 МПа [11, 26, 27, 51, 79, 86, 93–95].

В таблице 1.9 представлены обобщенные литературные данные по влиянию давления статической подпрессовки (P) при ЭИПС на средний размер зёрен (d_{cp}), светопропускание на $\lambda = 600$ нм ($T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$) и микротвердость (H_V) АМШ-керамики.

Таблица 1.9 – Влияние давления статической подпрессовки на средний размер зёрна и светопропускание АМШ-керамики методом ЭИПС

Источник	P , МПа	$T_{слек}$, °С	$d_{ср}$, мкм	$T_{(\lambda=600\text{ нм})}$, %	H_V , ГПа
[11]	100	1300	0,6-0,7	60	-
[26]	80	1300	0,4	60	-
[27]	80	1300	0,4	55	15,4
[51]	51	1300	-	55	18,12
	64		-	62	17,75
	73		-	74	18,52
	83		-	59	17,61
[79]	80	1300	0,45	55	-
[86]	64	1600	10	70	-
[93]	64	1600	20	67	-
[94]	72	1300	0,25	76	-
[95]	80	1300	0,4	50	-
[30]	400	1100	0,10	80	17,0
	500	1050	0,09	80	17,2
	650	1025	0,08	80	17,9
	1000	1000	0,05	80	18,5
[96]	150	1200	0,11	-	17,2
	200		0,12	-	16,7
	250		0,14	-	16,4
	300		0,14	82	16,1
	400		0,17	83	15,9

Таким образом, в качестве оптимального давления статической подпрессовки, в случае использования стандартных графитовых пресс-форм, можно выделить диапазон от 50 до 100 МПа. Повышение давления статической подпрессовки в процессе ЭИПС оказывает позитивное влияние на эксплуатационные характеристики прозрачной АМШ-керамики и способствует уменьшению остаточной пористости и подавлению роста зёрен, а в случае выхода за пределы прочности графитовой пресс-формы позволяет снизить температуру ЭИПС до 1000 °С.

1.3.3. Влияние скорости нагрева

Скорость нагрева является наиболее значимым отличием метода ЭИПС от традиционных методов ГП и САС, поэтому именно вопрос о её влиянии на микроструктуру, плотность и комплекс оптических и физико-механических характеристик представляет наибольший практический и научный интерес. Влияние скоростей нагрева при ЭИПС прозрачной АМШ-керамики было изучено в работах [27, 28, 62, 79, 95].

В работе [62] было исследовано влияние скорости нагрева на T в инфракрасном диапазоне на длинах волн от 3 до 5 мкм. Установлено, что при повышении скорости нагрева от 5 °С/мин до 100 °С/мин величина T монотонно уменьшается. Авторы объясняют это увеличением количества кислородных вакансий и загрязнением АМШ-керамики углеродом. Образцы со значениями T превышающим 80 % были получены при температуре спекания 1350 °С и скоростях нагрева от 5 до 10 °С/мин.

Авторами [27, 79] исследовано влияние скоростей нагрева в диапазоне от 2 до 100 °С/мин при постоянной температуре спекания (1300 °С) и продолжительности изотермической выдержки (20 минут). Установлено, что в исследованном диапазоне скоростей нагрева d_{cp} остаётся неизменным. Однако, с повышением скорости нагрева наблюдается увеличение остаточной пористости с 0,03 % до 1,38 % и снижение T до 0 % на $\lambda = 600$ нм. На основании проведенных исследований авторы пришли к выводу, что при получении прозрачной АМШ-керамики методом ЭИПС скорость нагрева не должна превышать 10 °С/мин.

Влияние скорости нагрева при ЭИПС на уровень углеродного загрязнения АМШ-керамики было изучено в работе [88]. Установлено, что при повышении скорости нагрева с 10 до 100 °С/мин T на $\lambda = 600$ нм уменьшается с 57 до 0 %. Наблюдаемое ухудшение оптических свойств напрямую коррелирует с ростом концентрации углеродных примесей в материале. В частности, керамика,

изготовленная при максимальной скорости нагрева ($100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$), становится полностью оптически непрозрачной. Данное явление авторы объясняют формированием изолированных пор с размерами, превышающими 100 нм , локализованными преимущественно в межзеренных границах материала. Дефектная микроструктура, сформированная в условиях высокоскоростного нагрева, приводит к интенсивному рассеянию света и, как следствие, к полной потере оптической прозрачности образцов.

Авторами работы [52] было изучено влияние скорости нагрева при ЭИПС на свойства композиционной прозрачной АМШ-керамики. Было установлено, что изменение скорости нагрева в диапазоне от 5 до $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ при температурах спекания $1225\text{ }^{\circ}\text{C}$ и изотермической выдержке 20 минут приводит к росту пористости и коалесценции зёрен, что вызывает снижение T с 50 до 24% на $\lambda = 500\text{ нм}$.

Обобщая изложенное выше, можно сказать, что использование относительно высоких скоростей нагрева (от $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) ведет к формированию повышенной пористости и накоплению углеродных загрязнений. Указанные факторы отрицательно сказываются на оптических характеристиках АМШ-керамики. Таким образом, для изготовления прозрачной АМШ-керамики целесообразно использовать относительно низкие скорости нагрева (не выше $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

В таблице 1.10 представлены обобщенные литературные данные по влиянию скорости нагрева (V) при ЭИПС на средний размер зёрен (d_{cp}), светопропускание на $\lambda = 600\text{ нм}$ ($T_{(\lambda=600\text{ нм})}$) и микротвердость (H_V) АМШ-керамики.

Таблица 1.10 – Влияние скорости нагрева на средний размер зёрна и светопропускание АМШ-керамики методом ЭИПС

Источник	V , °С/мин	P , МПа	$T_{\text{спек}}$, °С	$d_{\text{ср}}$, мкм	$T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, %	H_V , ГПа
[27]	2	80	1300	0,4	~57	15,4
	5				~57	15,4
	10				~57	15,4
	50				~40	15,4
	100				0	14,5
[79]	2			0,45	~57	-
	5				~57	-
	10				~57	-
	50				~40	-
	100				0	-
[88]	10	-	~57	-		
	100	-	0	-		

1.3.4. Влияние продолжительности изотермической выдержки

Продолжительность изотермической выдержки – один из важных параметров процесса ЭИПС, оказывающий существенное влияние на размеры зёрен. Согласно существующим исследованиям [11, 51, 78–80], оптимальная продолжительность изотермической выдержки для процесса ЭИПС, обеспечивающая получение образцов керамики с наномасштабной структурой, находится в диапазоне от 10 до 30 минут.

Однако вопрос о влиянии продолжительности изотермической выдержки на размеры зёрен прозрачной АМШ-керамики остается малоизученным. Лишь в работе [28] было проведено подробное исследование влияния продолжительности изотермической выдержки на плотность, $d_{\text{ср}}$ и оптические характеристики АМШ-керамики. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при температуре спекания 1300 °С и скорости нагрева 100 °С/мин увеличение времени изотермической выдержки с 20 до 60 минут обуславливает незначительное снижение пористости и рост $d_{\text{ср}}$ с 0,4 до 0,6 мкм, при этом T демонстрирует лишь умеренное повышение и остаётся на достаточно низком

уровне (ниже 10 %). В то же время, при температуре спекания 1300 °С и скорости нагрева 10 °С/мин увеличение продолжительности изотермической выдержки от 20 минут до 5 часов приводит к росту d_{cp} , повышению остаточной пористости и существенному снижению T .

1.4. Термическая обработка прозрачной АМШ-керамики

Ранее было сказано, что одной из основных проблем при изготовлении прозрачной керамики методом ЭИПС является проблема «потемнения» материала, обусловленная образованием кислородных вакансий и/или углеродным загрязнением [79, 83, 100]. Она является актуальной не только для АМШ-керамики [79, 83, 100], но и для других оксидных систем, например: для оксида алюминия (Al_2O_3) [101], для диоксида циркония (ZrO_2) [102] и других. Одним из эффективных способов минимизации углеродного загрязнения в керамике и восстановления стехиометрии по кислороду является термическая обработка (ТО) на воздухе [83, 103–105].

Далее подробно рассмотрим работы, посвященные изучению термической обработки прозрачной АМШ-керамики, изготовленной методом ЭИПС.

Авторы [83] изучали влияние температуры ТО в интервале от 1100 до 1300 °С на воздухе на T АМШ-керамики. Установлено, что ТО при 1100 °С существенно не изменяет оптические свойства материала. Величина T в видимом диапазоне составляет порядка 57 %. В то же время повышение температуры ТО с 1200 до 1300 °С сопровождается деградацией оптических свойств: в видимой области T снижается с 57 % до 33 %. Основной причиной понижения T авторы считают увеличение пористости в результате коалесценции пор и химического взаимодействия между углеродом (остаточным) с кислородом.

В работе [84] показано, что ТО прозрачной АМШ-керамики в течение 5 часов при температуре 1200 °С способствует снижению уровня углеродных загрязнений в образцах и увеличению значения T на 10 % в видимом диапазоне спектра.

Авторы [103] провели термическую обработку в более расширенном интервале температур (от 800 до 1300 °С). В результате установлено, что среди исследованных температур отжига оптимальной является 900 °С, при которой T достигает 75 % в видимой области спектра. Повышение температуры ТО до 1300 °С вызывает падение T до 10 %, что, согласно представленным данным, обусловлено процессом агрегации кислородных вакансий в кристаллической решетке.

В работе [105] изучалось влияние продолжительности и температуры термической обработки на H_V , K_{IC} и T АМШ-керамики, полученной методом ЭИПС. Термообработка проводилась на воздухе в диапазоне температур 700 – 1300 °С с изотермической выдержкой от 1 до 30 часов. Результаты исследований показали, что обработка при температурах до 900 °С в течение 1 часа ведет к повышению H_V , K_{IC} и T , а ТО при температурах свыше 900 °С приводит к существенному снижению этих характеристик. Таким образом, оптимальная температура ТО, по мнению авторов, обеспечивающая повышение эксплуатационных характеристик, составляет 900 °С.

Изучение влияния продолжительности изотермической выдержки авторы осуществляли при температуре 900 °С. Продолжительность выдержки варьировали в диапазоне от 1 до 30 часов. Было показано, что продолжительность ТО оказывает меньшее влияние на H_V , K_{IC} и T , чем температура.

Таким образом, для минимизации углеродного загрязнения, восстановления стехиометрии по кислороду и повышения эксплуатационных характеристик термическую обработку АМШ-керамики целесообразно проводить при температурах до 900 °С и изотермической выдержке до 4 часов, включительно.

1.5. Влияние спекающих добавок на структуру и свойства прозрачной АМШ-керамики

Для повышения качества и оптических характеристик оптически прозрачной АМШ-керамики используют различные спекающие добавки CaO [74, 106], AlCl₃ [107], B₂O₃ [7], TiO₂ [108], SiO₂ [108], CaCO₃ [108], LiF [109–112], NaF [32], MgF₂ [6, 113], MnF₂ [114], CoF₂ [114], LiOH [115], а также оксиды редкоземельных металлов и др [5, 8, 107].

Наиболее распространенными спекающими добавками, используемыми при изготовлении прозрачной керамики, являются B₂O₃ и LiF. Одно из основных преимуществ LiF – это минимизация или очистка спекаемого материала от углеродных загрязнений в результате взаимодействия фтора и углерода с последующим образованием и испарением их летучих соединений типа CF_x [86, 116], что является особенно актуальным при изготовлении АМШ-керамики методом ЭИПС и позволяет решить проблему «потемнения». Однако указанное преимущество характерно не только для LiF, но и для большинства спекающих добавок на основе фторидов [6, 113].

По мнению автора, перспективной спекающей добавкой является MgF₂, температура плавления которого выше, чем температура плавления LiF и составляет 1263 °С, что коррелирует с температурами ЭИПС алюмомагниевого шпинели. Ионные радиусы Li⁺ и Mg²⁺ близки между собой, однако ионы магния обладают большей валентностью, что является более предпочтительным с позиции диффузии и образования химических связей. Кроме того, MgF₂ обладает повышенной летучестью по сравнению с LiF, что сводит к минимуму вероятность образования вторичных фаз [87].

Далее подробно рассмотрим современное состояние распространенных спекающих добавок B₂O₃, LiF, а также MgF₂ в технологии изготовления прозрачной АМШ-керамики.

1.5.1. Оксид бора

Об использовании B_2O_3 в качестве спекающей добавки сообщают в работе [7]. Авторами было изучено влияние оксида бора в количестве от 0,05 до 0,5 мас. % на процесс консолидации АМШ-керамики методом ГИП, а также на микроструктуру и оптические свойства. Установлено, что концентрация B_2O_3 и температурный режим спекания являются ключевыми факторами, определяющими величину остаточной пористости и, как следствие, оптические свойства материала. Показано, что введение 0,15 мас. % B_2O_3 обеспечивает минимальную пористость (около 0,1 %) и высокое T (79 – 81 % в видимой области) АМШ-керамики, изготовленной при температуре 1300 °С. В то же время снижение концентрации B_2O_3 до 0,08 мас. % обеспечивает аналогичный уровень пористости, однако при этом T составляет лишь 55 – 59 % в видимой области. Авторы делают вывод, что рост концентрации B_2O_3 от 0,08 до 0,15 мас. % приводит к повышению T на 27 %, а также снижению оптимальной температуры спекания на 125 °С.

В работе [117] исследовано влияние больших концентраций B_2O_3 (от 1,5 до 10 мас. %) на плотность АМШ-керамики, изготовленной методом холодного прессования с последующим САС. Авторы определили оптимальную концентрацию спекающей добавки в исследованном диапазоне, значение которой составило 5 мас. %. При указанной концентрации $\rho_{отн.}$ достигала 97,5 %, а d_{cp} находился в диапазоне от 5 до 20 мкм. Полученные результаты согласуются с другими работами, посвященными изучению спекающей добавки B_2O_3 [118, 119], где также отмечалось существенное повышение $\rho_{отн.}$ образцов при добавлении B_2O_3 . Однако, несмотря на существенный прирост плотности, авторами была получена лишь полупрозрачная АМШ-керамика, поскольку уровень пористости образцов оставался достаточно высоким.

Таким образом, оксид бора B_2O_3 является эффективной спекающей добавкой, обеспечивающей значительное повышение плотности и снижение

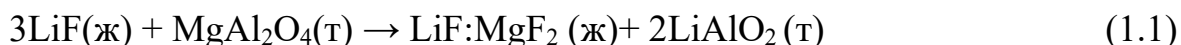
температуры спекания АМШ-керамики, изготовленной методами ГП, ГИП и САС. Однако применительно к методу ЭИПС, V_2O_5 остается малоизученным. В связи с этим, изучение его влияния на процесс ЭИПС, микроструктуру и физико-механические свойства АМШ-керамики является актуальным и представляет практический интерес.

1.5.2. Фторид лития

Фторид лития является наиболее исследованной спекающей добавкой, используемой при изготовлении прозрачной АМШ-керамики [24, 32, 109, 112, 116, 120–125].

Согласно работам [126, 127] LiF , обладает температурой плавления около $850\text{ }^{\circ}C$. При нагреве до этой температуры фторид лития формирует на поверхности частиц АМШ пленку, обеспечивающую их скольжение и перегруппировку, что интенсифицирует процесс спекания за счет механизма жидкофазного спекания и защищает от проникновения углерода. При дальнейшем повышении температуры происходит испарение LiF с последующим его удалением из консолидируемого материала. К аналогичным выводам приходят и в работах [4–6].

Механизм взаимодействия LiF с $MgAl_2O_4$ подробно описан в работах [9, 24, 110, 111] и происходит следующим образом: на начальных стадиях спекания при температурах сопоставимых с температурой плавления LiF взаимодействие происходит согласно уравнению химической реакции (1.1).



Где (ж) обозначает жидкую фазу, (т) обозначает твердую фазу. В результате взаимодействия происходит образование промежуточной фазы $LiF:MgF_2$ и $LiAlO_2$, наличие которых способствует снижению температуры спекания и интенсифицирует диффузионные процессы. С повышением температуры промежуточные продукты испаряются (1.2):



Где (г) обозначает газовую фазу. При этом давление паров MgF_2 соответствует его концентрации в расплаве. Образование газовой фазы способствует формированию каналов массопереноса в областях между зёрнами, что дополнительно усиливает движущую силу спекания. Затем газообразный MgF_2 реагирует с LiAlO_2 , при этом выделяются пары LiF и восстанавливается АМШ (1.3):



Таким образом, происходит восстановление АМШ, которое способствует равномерному уплотнению материала.

Стоит отметить, что необходимо строго контролировать содержание остаточных фаз LiAlO_2 , MgF_2 и LiF , поскольку их присутствие в качестве вторичных фаз на межзерновых границах приводит к деградации оптических характеристик прозрачной АМШ-керамики.

Исследования [24, 32, 109, 122–124] подтвердили, что использование LiF в качестве спекающей добавки обеспечивает повышение плотности и интенсифицирует процесс уплотнения в процессе спекания АМШ-керамики, а её эффективность превосходит другие спекающие, такие как LiCl , NaF , NaCl , KF и KCl [4].

В работе [86] сообщается об использовании LiF при изготовлении прозрачной АМШ-керамики методом ЭИПС. Введение спекающей добавки приводит к снижению температуры спекания, повышению T и росту зёрен. Авторы отмечают, что введение 1 мас. % LiF позволило снизить температуру спекания на 200 °С.

Авторами [109] экспериментально подтверждено, что введение 1 мас. % LiF способствует минимизации содержания примесей и существенному улучшению оптических характеристик АМШ-керамики, изготовленной методом

ГП. Введение 1 мас. % LiF приводит к повышению T до 60 % в видимой области спектра.

В работе [4] установлено, что введение LiF в АМШ-керамику приводит к экстремальному росту зёрен, в частности при введении 1 мас. % LiF авторы наблюдали 5-кратный рост d_{cp} по сравнению с образцами, изготовленными без добавок. Аналогичную картину наблюдали и в других работах [5, 8, 128], где проводили комплексное исследование данного эффекта.

Таким образом, LiF представляет собой весьма эффективную спекающую добавку для производства АМШ-керамики. Она позволяет минимизировать углеродное загрязнение и повысить оптические свойства, однако приводит к экстремальному росту зёрен и снижению механических характеристик. С практической точки зрения, поиск оптимального содержания LiF для изготовления прозрачной АМШ-керамики методом ЭИПС целесообразно проводить в диапазоне концентраций до 1 мас. % для того, чтобы сохранить положительные эффекты этой спекающей добавки и минимизировать рост зёрен.

1.5.3. Фторид магния

Фторид магния является наименее исследованной спекающей добавкой, используемой при изготовлении прозрачной АМШ-керамики, однако весьма перспективной. В ряде работ сообщается о применении MgF_2 при изготовлении прозрачной керамики на основе Al_2O_3 [129], $Y_3Al_5O_{12}$ [130], AlN [131], MgO [132] и $MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O_4$ [133]. О применении MgF_2 для изготовления прозрачной АМШ-керамики методами ГП и ГИП сообщается лишь в работах [6, 113]. Релевантных работ, посвященных применению MgF_2 при изготовлении прозрачной АМШ-керамики методом ЭИПС обнаружить, не удалось.

В работе [6] показано, что введение MgF_2 позволяет предотвратить «потемнение» и снизить пористость. Образцы, изготовленные с использованием MgF_2 методом ГП при температуре 1650 °С, обладают высоким T , превышающим

65 % в видимой области спектра. По мнению авторов, механизм действия MgF_2 аналогичен LiF .

Согласно данным работы [113], введение 0,3 мас. % MgF_2 в состав АМШ-керамики, полученной методом ГИП при температуре 1600 °С, вызывает существенное увеличение d_{cp} до 46 мкм и повышение T до 50 % на $\lambda = 600$ нм, а также смену характера разрушения с транскристаллитного на интеркристаллитный.

В работе [134] сообщается об использовании MgF_2 при реакционном ГИП смеси оксидов MgO и Al_2O_3 . В результате авторами была получена прозрачная АМШ-керамика с высоким T (86 %) в широком диапазоне длин волн.

Таким образом, MgF_2 является эффективной, но малоизученной спекающей добавкой, систематические исследования которой в настоящее время отсутствуют.

Выводы по главе 1. Постановка цели и задач диссертационного исследования

На основании комплексного анализа современного состояния разработки технологических процессов создания оптически прозрачной АМШ-керамики из нанодисперсных порошков, с учетом применения технологии ЭИПС, выявляется ряд проблем, сдерживающих активное прогрессирование данного научного и технического направления.

В настоящее время исследования направлены на разработку и совершенствование метода ЭИПС для изготовления оптически прозрачных АМШ-керамик, а также на разработку способов повышения и регулирования эксплуатационных свойств таких материалов. Тем не менее, ряд ключевых вопросов остается изученным не до конца. В частности, актуальными являются вопросы, связанные с применением спекающих добавок. Недостаточно изучено влияние указанных добавок на эффективность спекания (процесс уплотнения) и эксплуатационные свойства (структурные, механические и оптические)

оптически прозрачной АМШ-керамики. Не установлены закономерные связи между концентрацией добавки и физико-механическими свойствами АМШ-керамики. До настоящего времени проведены лишь комплексные исследования спекающей добавки LiF.

В настоящее время для получения прозрачной АМШ-керамики с высокими оптическими свойствами используют методы ГП в сочетании со спекающими добавками. Это неизбежно ведет к росту зёрен и понижению механических свойств керамики. Поэтому актуальной является задача повышения оптических свойств АМШ-керамики, минимизации роста зёрен и сохранения высоких механических характеристик.

Представленные выше проблемы могут быть решены путем применения метода ЭИПС для изготовления керамики в сочетании с комплексом современных аналитических и лабораторных методик исследования структурных и эксплуатационных свойств порошков и керамик, позволяющих оценить вклад различных спекающих добавок в формирование структуры керамического материала и их влияние на комплекс физико-механических и оптических свойств.

Таким образом, целью диссертационной работы является разработка составов и оптимизация технологических процессов электроимпульсного плазменного спекания наноструктурированной оптически прозрачной керамики на основе нанопорошков алюмомагниево-шпинели и спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи:

1. Обоснование выбора нанопорошков АМШ и порошков спекающих добавок: MgF_2 , B_2O_3 , и LiF. Характеризация микроструктуры, морфологии, фазового и гранулометрического состава исходных порошков.

2. Исследование процессов электроимпульсного плазменного спекания АМШ-керамики с применением спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF. Определение зависимостей формирования микроструктуры, морфологии и

фазового состава оптически прозрачной АМШ-керамики от типа и концентрации спекающей добавки.

3. Изучение влияния типа и концентрации спекающей добавки на оптические и физико-механические свойства оптически прозрачной АМШ-керамики. Установление закономерных связей между типом, концентрациями спекающих добавок, оптическими и физико-механическими свойствами прозрачной АМШ-керамики.

4. Разработка практических рекомендаций по эффективному применению спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF для изготовления прозрачной АМШ-керамики с оптимальным комплексом оптических и физико-механических характеристик.

2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данном разделе представлено описание использованных в диссертационной работе методик исследования порошковых и керамических материалов, а также технологических особенностей их производства; представлены результаты характеристики исходного нанопорошка MgAl_2O_4 и порошков спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF .

2.1. Характеристика исходных порошков

Аттестацию исходных порошков проводили методами лазерной дифракции (ЛД), Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), рентгенофазового анализ (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

2.1.1. Нанопорошок АМШ SC30R

Образцы оптически прозрачной керамики изготавливали из коммерческого нанопорошка MgAl_2O_4 высокой чистоты марки SC30R, выпускаемого компанией Waikowski Malakoff Inc. (США).

На рисунке 2.1 представлены микроструктура, фазовый и гранулометрический состав нанопорошка SC30R.

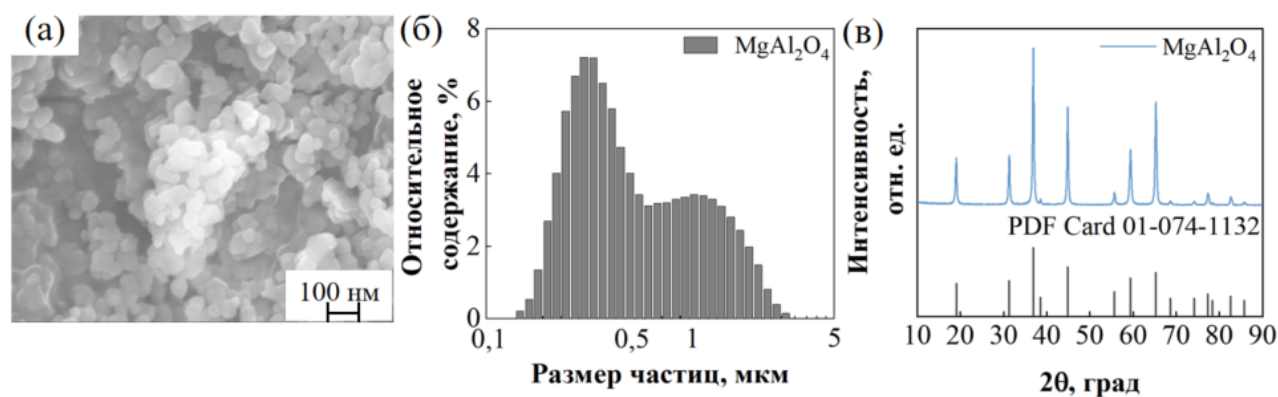


Рисунок 2.1 – (а) СЭМ-изображение, (б) распределение частиц по размерам, полученное методом ЛД, и (в) эталонная и экспериментальная дифрактограммы нанопорошка SC30R

По результатам СЭМ (рисунок 2.1а), исследуемый порошок SC30R состоит из сферических частиц с размерами в диапазоне от 20 до 274 нм и средним значением 44 нм.

Анализ методом ЛД (рисунок 2.1б) показал, что гранулометрический состав порошка SC30R охватывает диапазон от 146 нм до 2,9 мкм со средним размером частиц 496 нм. Согласно данным БЭТ, площадь удельной поверхности порошка SC30R составляет 24,99 м²/г, что в приближении сферических частиц эквивалентно диаметру 67 нм и коррелирует с результатами ЛД и СЭМ.

Методом РФА установлено, что исходный нанопорошок SC30R представляет собой кубическую фазу алюмомагниевого шпинели (рисунок 2.1в). Экспериментальная дифрактограмма соответствует эталонной дифрактограмме (ICDD PDF 4 Card № 01-074-1132). Оценка уширения рефлексов позволила определить величину областей когерентного рассеяния (ОКР), который составила 26 нм и характеризует средний размер кристаллитов в порошке.

Расхождение в значениях среднего размера частиц, полученных разными методами, связано с отклонением реальной формы частиц от сферической, а также с агломерацией порошка.

2.1.2. Порошок оксида бора

В качестве одной из спекающих добавок был использован коммерческий нанопорошок В₂О₃ производства компании Hawk Science & Technology Co. Ltd. (Китай).

По результатам СЭМ (рисунок 2.2а), исследуемый порошок В₂О₃ состоит из первичных частиц неправильной геометрической формы, образующих жестко сцепленные агломераты. Средний размер первичных частиц составляет приблизительно 16 нм.

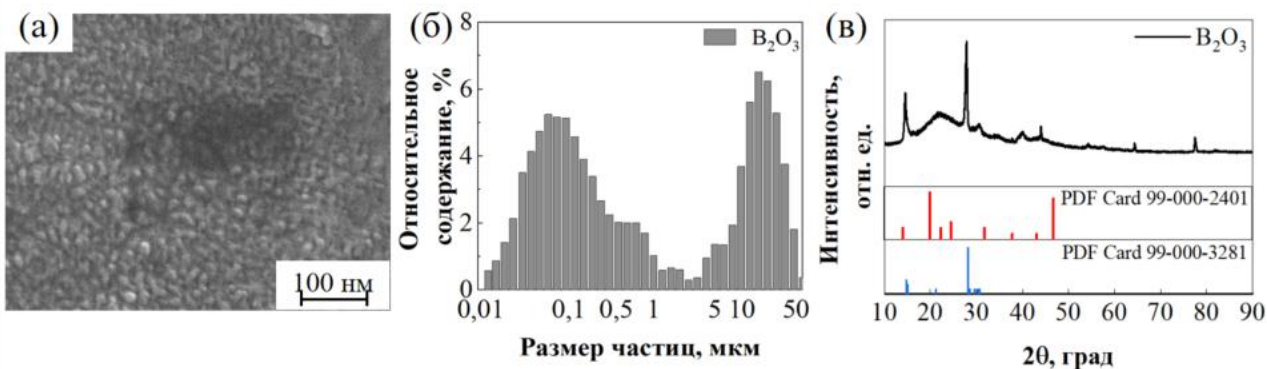


Рисунок 2.2 – (а) СЭМ-изображение, (б) распределение частиц по размерам, полученное методом ЛД, и (в) эталонная и экспериментальная дифрактограммы нанопорошка B_2O_3

Анализ методом ЛД (рисунок 2.2б) показал, что гранулометрический состав порошка B_2O_3 охватывает диапазон от 10 нм до 50 мкм при среднем размере частиц 712 нм. Согласно данным БЭТ, площадь удельной поверхности порошка B_2O_3 составляет $0,7 \text{ м}^2/\text{г}$, что эквивалентно диаметру частиц 3,5 мкм и коррелирует с результатом ЛД.

РФА (рисунок 2.2в) показал, что порошок B_2O_3 представляет собой гидроксид бора и состоит из сассолита $B(OH)_3$ (ICDD PDF 4 Card 99-000-3281) и метаборной кислоты HBO_2 (ICDD PDF 4 Card 99-000-2401), что, по-видимому, обусловлено высокой гигроскопичностью оксида бора.

Перед проведением экспериментов порошок предварительно отжигали на воздухе при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ для удаления влаги и гарантированного перевода гидроксида бора в оксид бора.

2.1.3. Порошок фторида лития

В качестве контрольной спекающей добавки в рамках диссертационной работы был использован LiF двух типов: ультрадисперсный порошок LiF, производства компании АО «СХК» (Россия), далее LiF-СХК, и микродисперсный порошок LiF, производства компании Aikeshiji Co. Ltd. (Китай), далее LiF-Aikeshiji.

По результатам СЭМ (рисунок 2.3а), анализируемый порошок LiF-СХК состоит из частиц кубической формы с размерами в диапазоне от 0,18 до 6,31 мкм и средним значением 1,3 мкм.

Анализ методом ЛД (рисунок 2.2б), показал, что гранулометрический состав порошка LiF-СХК охватывает диапазон от 32 нм до 50 мкм при среднем размере частиц 1,28 мкм. Согласно данным БЭТ, площадь удельной поверхности порошка LiF-СХК составляет 2,78 м²/г, что эквивалентно диаметру частиц 817 нм и коррелирует с результатами ЛД и СЭМ.

РФА (рисунок 2.3в) показал, что порошок LiF-СХК представляет собой кубическую модификацию LiF. Экспериментальная дифрактограмма полностью совпадает с эталонной дифрактограммой ICDD PDF 4 Card № 98-000-0232.

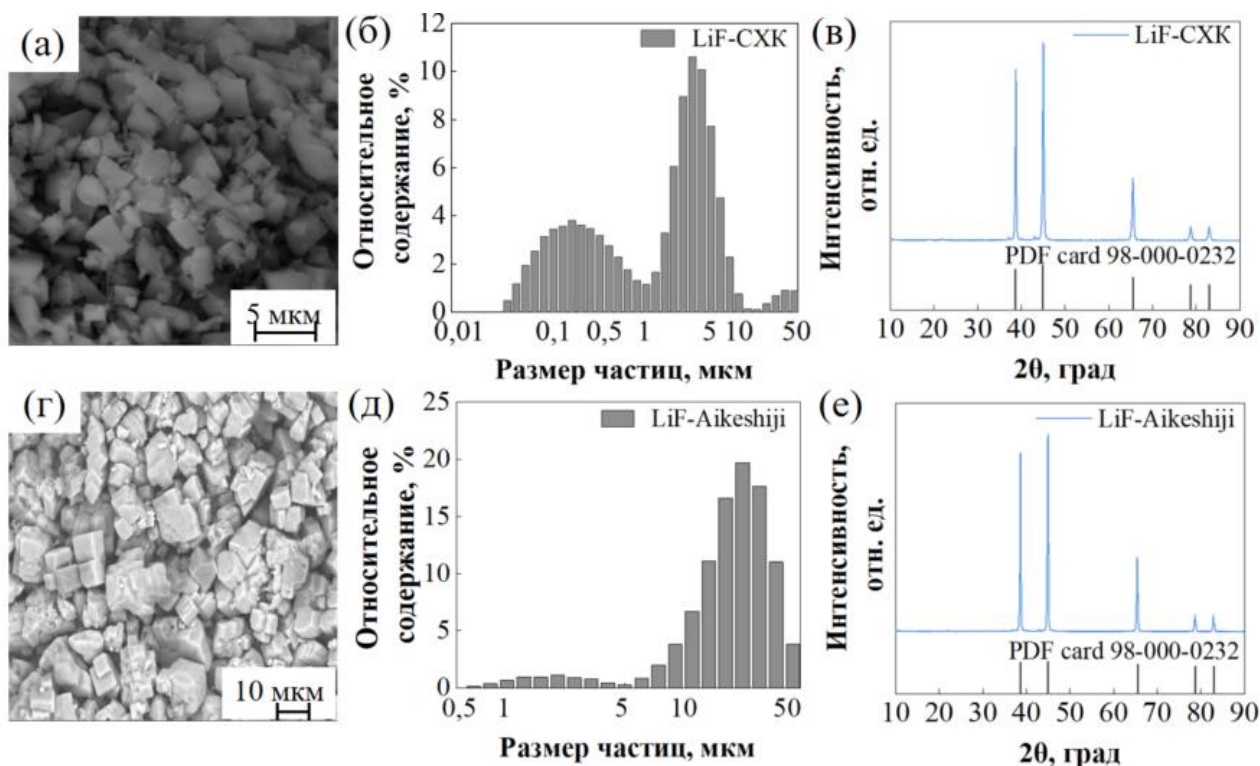


Рисунок 2.3 – (а, г) СЭМ-изображения, (б, д) распределение частиц по размерам, полученное методом ЛД, и (в, е) эталонная и экспериментальная дифрактограммы порошков фторида лития LiF-СХК и LiF-Aikeshiji

По результатам СЭМ (рисунок 2.3г), анализируемый порошок LiF-Aikeshiji состоит из частиц кубической формы с размерами в диапазоне от 1,5 до 19,7 мкм и средним значением 5,6 мкм.

Анализ методом ЛД (рисунок 2.3д), показал, что гранулометрический состав порошка LiF-Aikeshiji охватывает диапазон от 631 нм до 50 мкм при среднем размере частиц 17,4 мкм. Согласно данным БЭТ, площадь удельной поверхности LiF-Aikeshiji составляет 0,41 м²/г, что эквивалентно диаметру 5,5 мкм и коррелирует с результатами ЛД и СЭМ.

РФА (рисунок 2.3е) показал, что порошок LiF-Aikeshiji представляет собой кубическую модификацию LiF. Экспериментальная дифрактограмма полностью совпадает с эталонной дифрактограммой ICDD PDF 4 Card № 98-000-0232.

2.1.4. Порошок фторида магния

Фторид магния — это относительно новая и малоисследованная спекающая добавка, которая не использовалась ранее при изготовлении прозрачной АМШ-керамики методом ЭИПС. В диссертационной работе в качестве спекающей добавки использовали нанопорошки MgF₂: лабораторный нанопорошок, синтезированный в Институте общей физики имени А.М. Прохорова РАН (Россия), далее MgF₂-ИОФ, и коммерческий нанопорошок, производства компании Beijing Hawk Science & Technology Co. Ltd. (Китай), далее MgF₂-Hawk.

По результатам СЭМ (рисунок 2.4а), анализируемый порошок MgF₂-ИОФ состоит из сферических частиц размерами от десятков до сотен нанометров) и их крупных агломератов размерами до нескольких сотен микрометров. Средний размер первичных частиц составляет 100 нм.

Анализ методом ЛД (рисунок 2.4б), показал, что гранулометрический состав порошка MgF₂-ИОФ охватывает диапазон от 4 до 250 мкм при среднем значении 38,3 мкм. Важно подчеркнуть, что ЛД не позволяет дифференцировать отдельные частицы и их агломераты, поэтому полученные данные свидетельствуют о высокой агломерированности материала. Согласно данным

БЭТ, площадь удельной поверхности MgF_2 -ИОФ составляет $7,4 \text{ м}^2/\text{г}$, что эквивалентно диаметру частиц 255 нм и коррелирует с результатом СЭМ.

РФА (рисунок 2.4в) показал, что порошок MgF_2 -ИОФ представляет собой кристаллическую фазу – MgF_2 тетрагональной модификации. Экспериментальные данные полностью воспроизводят эталонную дифрактограмму данных ICDD PDF 4 Card № 99-000-3352.

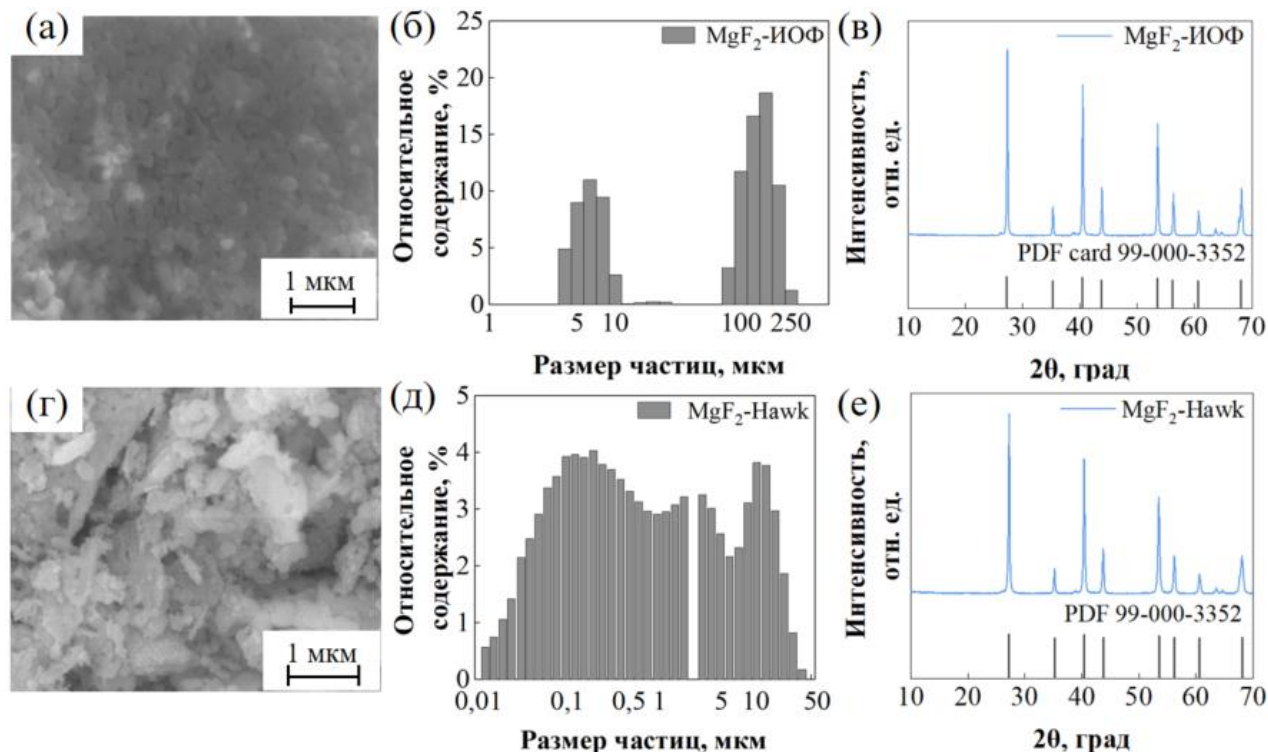


Рисунок 2.4 – (а, г) СЭМ-изображения, (б, д) распределение частиц по размерам, полученное методом ЛД, и (в, е) эталонная и экспериментальная дифрактограммы порошков фторида магния MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Hawk

По результатам СЭМ (рисунок 2.4г), анализируемый порошок MgF_2 -Hawk состоит из сферических первичных частиц размером от 100 нм до $1,7 \text{ мкм}$ и их агломератов. Средний размер первичных частиц составляет 230 нм .

Анализ методом ЛД (рисунок 2.4д) показал, что гранулометрический состав порошка MgF_2 -Hawk охватывает диапазон от 13 нм до 50 мкм и со средним значением 649 нм . Согласно данным БЭТ, площадь удельной поверхности MgF_2 -

Нawk составляет 12,16 м²/г, что эквивалентно диаметру 155 нм и коррелирует с результатами ЛД и СЭМ.

РФА (рисунок 2.4е) подтверждает, что порошок MgF₂-Нawk представляет собой кристаллическую фазу – MgF₂ тетрагональной модификации. Экспериментальная дифрактограмма полностью совпадает с эталонной дифрактограммой ICDD PDF 4 Card № 99-000-3352.

2.2. Изготовление прозрачной керамики из нанопорошков АМШ

Образцы прозрачной АМШ-керамики изготавливали как из «чистого порошка» АМШ, так и из смесей порошков различных составов, перечень которых представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Составы исходных порошковых смесей

Состав порошка	Тип спекающей добавки	Содержание спекающих добавок, мас. %
MgAl ₂ O ₄	-	-
MgAl ₂ O ₄ – В ₂ O ₃	Нанодисперсный порошок	0,01 – 1
MgAl ₂ O ₄ – LiF-СХК	Ультрадисперсный порошок	0,1 – 1
MgAl ₂ O ₄ – LiF-Aikeshiji	Микродисперсный порошок	0,01 – 1
MgAl ₂ O ₄ – MgF ₂ -ИОФ	Нанодисперсный порошок	0,1 – 1
MgAl ₂ O ₄ –MgF ₂ -Нawk	Нанодисперсный порошок	0,01 – 1

Смешивание порошков проводили в шаровой мельнице МШЛ-1 (Промстроймаш, Россия) по мокрому методу с использованием мелящих тел из оксида алюминия. В качестве жидкой среды был использован изопропиловый спирт. Процесс проводили в течение 48 часов. Затем полученные суспензии сушили при температуре 70 °С на воздухе до полного испарения влаги.

Консолидацию порошкового материала выполняли методом ЭИПС на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония) с использованием графитовых пресс-

форм, оснащенных рабочей камерой диаметром 14 мм (рисунок 2.5). Процесс спекания реализовывали в вакууме при температуре 1300 °С с приложением давления статической подпрессовки 100 МПа. Продолжительность изотермической выдержки равнялась 20 минутам. Контроль температуры в процессе спекания осуществляли при помощи пирометра на дне технологического отверстия в графитовой пресс-форме. Деформационные изменения образцов в процессе ЭИПС фиксировались встроенными средствами технологического оборудования.

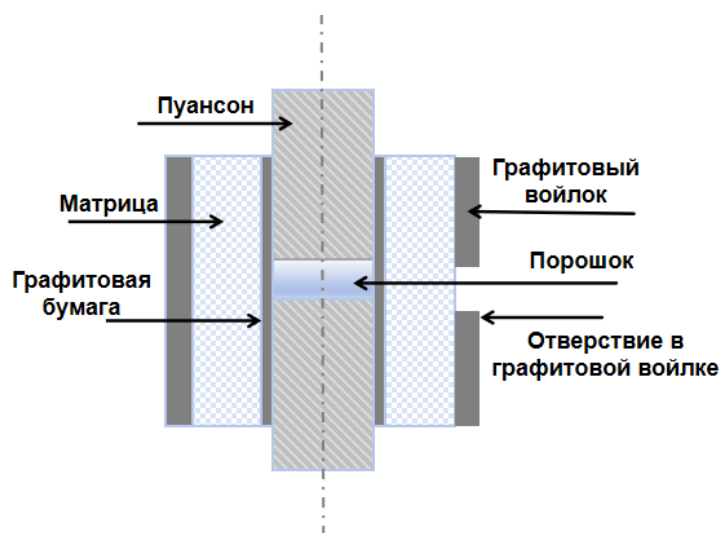


Рисунок 2.5 – Графитовая пресс-форма для ЭИПС [135]

После спекания образцы прозрачной керамики последовательно шлифовались и полировались с целью удаления поверхностного слоя, загрязненного углеродом и пробоподготовки поверхности. Для проведения механической обработки был использован полуавтоматический шлифовально-полировальный станок EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия).

2.3. Методы исследования и методики определения свойств прозрачной АМШ-керамики

2.3.1. Рентгенофазовый анализ

Для определения фазового состава и параметров кристаллической структуры исходных порошков и изготовленной керамики в диссертационной

работе был использован метод РФА [136, 137]. Дифрактометрические измерения осуществлялись с применением дифрактометра XRD-7000S (Shimadzu, Япония) на излучении $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) в диапазоне сканирования по углу 2θ от 10 до 90 °. Обработка дифрактограмм и идентификация фазового состава проводились с применением кристаллографической базы данных PDF-4 и программного обеспечения «PowderCell 2.4». Качественный фазовый анализ осуществлялся с помощью программного обеспечения «Crystallographica Search-Match», количественный анализ и расчет параметров кристаллической структуры, включая средний размер областей когерентного рассеяния (D_{OKP}), параметр кристаллической решётки (a) и величину микронапряжения кристаллической решётки (ϵ), выполняли с использованием программы PowderCell 2.4.

2.3.2. Гранулометрический анализ

Гранулометрический анализ исходных порошков проводился методом ЛД на установке SALD-7101 (Shimadzu, Япония) по методике, разработанной в ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета (свидетельство об аттестации методики (метода) измерений № 08-47/554.01.00143-2013.2023).

Лазерная дифракция — это метод для анализа размеров частиц сыпучих материалов в диапазоне от десятков нанометров до нескольких миллиметров. Основой метода ЛД является измерение углового распределения интенсивности рассеянного света, когда лазерный луч проходит через диспергированный образец. В лазерной дифракции размеры частиц определяются на основе теории рассеяния света Ми, используя модель сферы эквивалентного объёма [138].

2.3.3. БЭТ-анализ

Удельную поверхность исходных порошковых материалов оценивали методом Брунауэра-Эммета-Теллера на установке Сорби-М (МЕТА, Россия).

Метод БЭТ (от англ. BET) является методом математического описания физической адсорбции [139]. Он базируется на теории полимолекулярной

(многослойной) адсорбции и предполагает следующие гипотезы: поверхность адсорбента является однородной; взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом сильнее, чем между молекулами адсорбата; адсорбированные молекулы взаимодействуют преимущественно в направлениях, перпендикулярных к поверхности [139, 140].

Определение удельной поверхности методом БЭТ выполняли при четырёх различных значениях парциального давления адсорбата, что достигалось применением газовых смесей соответствующего состава. В качестве адсорбтива использовали азот высокой чистоты, газом-носителем служил особо чистый гелий [139–142]. Величину удельной площади поверхности рассчитывали по экспериментальным данным с использованием формулы (2.1), согласно стандартной методике обработки результатов БЭТ-измерений [139–142].

На основании результатов БЭТ вычисляется значение удельной площади поверхности в соответствии с формулой (2.1) [139–142]:

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2.1)$$

где V – объём газа, поглощённого одним граммом образца; V_m – удельная ёмкость монослоя в см^3 , соответствующая объёму газа, который был бы поглощён образцом при образовании мономолекулярного слоя на всей его поверхности; C – безразмерная энергетическая константа, зависящая от теплоты адсорбции и температуры [139–142].

Удельная поверхность $S_{y\delta}$ связана со среднемассовым диаметром D частиц соотношением:

$$d_{БЭТ} = 6/(S_{y\delta} \times \rho) \quad (2.2)$$

где $d_{БЭТ}$ – диаметр частицы; $S_{y\delta}$ – удельная поверхность образца, ρ – теоретическая плотность исследуемого материала.

2.3.4. Электронная микроскопия

Микроструктурные и морфологические характеристики исходных порошковых материалов и керамики изучили с применением сканирующей электронной микроскопии на установках микроскопов JSM-7500F (JEOL, Япония) и LEO EVO 50 (Zeiss, Германия). Обработку полученных изображений выполняли с использованием свободно-распространяемого программного обеспечения «ImageJ».

Данные СЭМ применяли для аттестации исходных порошков, контроля их чистоты в ходе технологических процессов, первичной оценки размеров структурных элементов консолидированных материалов, а также для анализа эволюции микроструктуры материала в результате электроимпульсного плазменного спекания.

2.3.5. Определение физико-механических и оптических свойств образцов

Определение плотности керамических материалов осуществлялось геометрическим методом [49]. Линейные размеры образцов изменяли цифровым толщиномером ID F-150 (Mitutoyo, Япония) с точностью до 0,001 мм, а масса образцов – цифровыми весами ВЛТЭ-150 (Россия) с точностью до 0,001 г. Плотность рассчитывалась по формуле (2.3):

$$\rho = \frac{4m}{\pi d^2 h} \quad (2.3)$$

где ρ – абсолютная плотность образца, г/см³; m – масса образца на воздухе, г; d – диаметр образца, см²; h – высота образца, см.

Относительная плотность ($\rho_{отн.}$) вычислялась как отношение абсолютной плотности изготовленных образцов к теоретической плотности ($\rho_{теор.}$) MgAl₂O₄:

$$\rho_{отн.} = \frac{\rho}{\rho_{теор.}} \times 100\%, \quad (2.4)$$

где теоретическая плотность АМШ-керамики принималась равной 3,58 г/см³ [9].

Стандартная погрешность измерений плотности в диссертационной работе составляет $\pm 0,1$ %, кроме тех мест, где погрешность измерения плотности приведена отдельно.

Микротвердость определяли методом Виккерса с использованием универсального твердомера DuraVision G5 20 (EMCO-TEST, Австрия) при нагрузке 4,9 Н в соответствии со стандартом ISO 6507-1:2005 «Измерение твердости по Виккерсу». Расчёт H_V проводили по формуле (2.5) (ГОСТ 9450-76):

$$H_V = \frac{1.854 \times F}{d^2} \quad (2.5)$$

где F является нагрузкой на индентор, выраженной в килограмм-силе; d является средним значением длины обеих диагоналей.

Коэффициент вязкости разрушения первого рода (K_{IC}), характеризующий трещиностойкость материала, определялся по формуле Ниихары [143].

Для исследования оптических свойств керамических материалов применяли два прибора: спектрофотометр СФ-56 УВИ (ЛОМО, Россия) для диапазона 200 – 1100 нм и ИК-Фурье спектрометр ФСМ-2202 (Инфраспек, Россия) для диапазона 1350 – 9000 нм.

Для оценки оптического качества образцов были рассчитаны линейные коэффициенты оптических потерь по закону Бугера–Ламберта–Бера [10,144]:

$$\mu = \frac{1}{h} \ln\left(\frac{2n}{n^2 + 1} \times \frac{1}{T}\right) \quad (2.6)$$

где μ – оптическая плотность, h – толщина образца; n – коэффициент преломления материала в зависимости от длины волны; T – коэффициент линейного светопропускания света.

2.4. Методология исследования

В ходе анализа современного состояния теории и практики, практического и научного опыта процессов изготовления оптически прозрачной АМШ-керамики были выявлены основные проблемы, определены критерии оптимизации, сформулирована рабочая гипотеза и разработана

методологическая схема диссертационного исследования, которая представлена на рисунке 2.6.

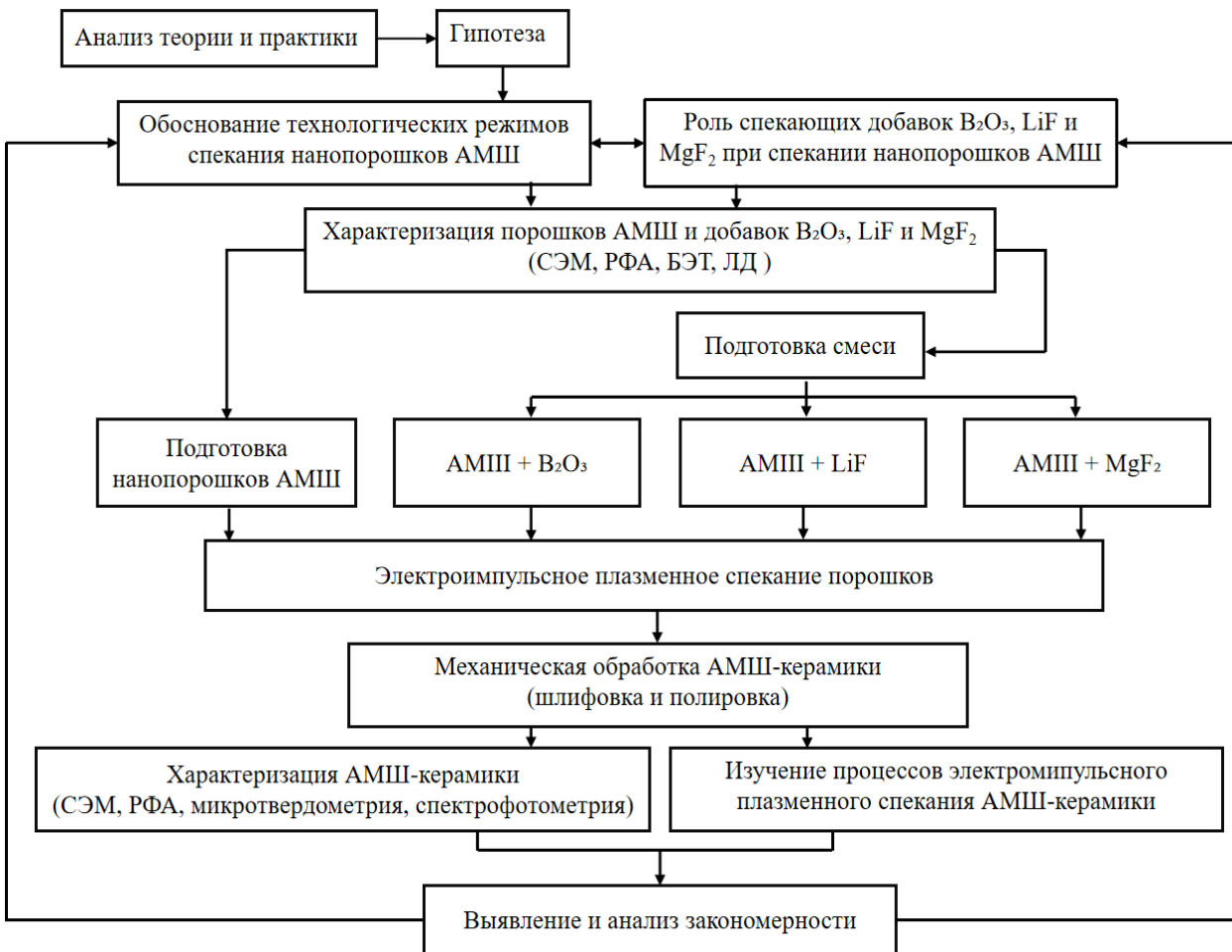


Рисунок 2.6 – Методологическая схема диссертационного исследования

Методология диссертационной работы основана на рабочей гипотезе, что для повышения оптических характеристик и минимизации загрязнения прозрачной АМШ-керамики углеродом от элементов пресс-форм установки ЭИПС, а также для достижения комплекса наилучших оптических и физико-механических свойств следует применять высокочистые наноразмерные порошки АМШ с кубической кристаллической структурой в сочетании со спекающими добавками, способными связывать примеси в летучие соединения, а также обеспечивать их быструю консолидацию для предотвращения интенсивного роста зёрен и формирования беспористой структуры. Наилучшее

сочетание микроструктурных, оптических и механических характеристик АМШ-керамики достигается при оптимальном содержании спекающих добавок и оптимальных режимах ЭИПС (скорость нагрева, температура и продолжительность спекания, давление статической подпрессовки), так и за счёт использования спекающих добавок. Рабочая гипотеза состоит в том, что достижение высокой оптической прозрачности (более 70 %) керамики возможно в случае, когда концентрация остаточных пор не превышает 100 ppm (0,01 %), а размеры этих пор меньше длины волны оптического излучения (200 нм – длина волны УФ), отсутствует загрязнение углеродом, а содержание спекающих добавок не превышает 0,1 мас. %.

Выбор спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 , и LiF обоснован гипотезой об их способности формировать жидкую фазу, интенсифицирующую диффузионные процессы при спекании, а также связывать примеси в летучие фториды (за исключением B_2O_3), что предотвращает углеродное загрязнение.

В качестве критериев оптимизации содержания спекающих добавок использовались измеренные значения относительной плотности, среднего размера зёрен, светопропускания на заданной длине волны, твердости и трещиностойкости.

3. ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ КОНСОЛИДАЦИИ МЕТОДОМ ЭИПС И НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ АМШ-КЕРАМИКИ

В главе 3 представлены результаты экспериментальных исследований процессов консолидации нанопорошка АМШ методом ЭИПС. Исследовано влияние спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF на процессы уплотнения керамических образцов, эволюцию фазового состава от порошкового материала к объемным керамическим образцам. Проведены исследования микроструктуры, морфологии и фазового состава.

3.1. Исследование процессов уплотнения и формирования структуры АМШ-керамики с применением оксида бора

Исследование влияния спекающей добавки B_2O_3 на процесс ЭИПС прозрачной АМШ-керамики проводили при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$, давлении 100 МПа и времени выдержки 20 минут. Режим ЭИПС был определен по результатам аналитического обзора литературных источников, а также первичных работ по данной тематике, выполненных в НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета [3, 87, 121].

В результате ЭИПС была изготовлена прозрачная АМШ-керамика с содержанием спекающей добавки B_2O_3 от 0 до 1 мас. %. Диаметр образцов составил $\sim 14\text{ мм}$, а толщина $\sim 2,0\text{ мм}$. После механической обработки толщина образцов уменьшилась до $\sim 1\text{ мм}$ (рисунок 3.1).

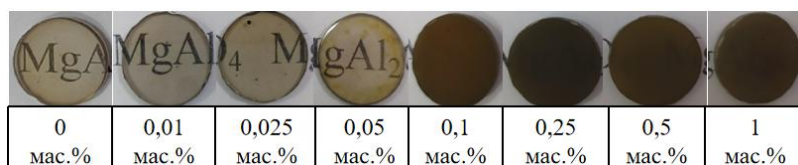


Рисунок 3.1 – Фотографии АМШ-керамики, изготовленной методом ЭИПС с различным содержанием спекающей добавки B_2O_3

На рисунке 3.2 представлена зависимость относительной усадки АМШ-керамики с различным содержанием спекающей добавки B_2O_3 в процессе ЭИПС

до температуры 1300 °С. Представленная кривая усадки соответствует классическому твердофазному спеканию и может быть разделена на последовательные стадии: начальную, промежуточную и финальную [145]. На начальной стадии (I) формируются первичные контакты между частицами консолидируемого порошка. Переход к промежуточной стадии (II) происходит при достижении относительной плотности около 70 %. Промежуточная стадия характеризуется ростом площади межчастичных контактов, интенсивным уплотнением и уменьшением пористости. При достижении относительной плотности 90 % начинается финальная стадия (III), на которой происходит ликвидация изолированных пор и рост зёрен [145]. Для исследуемого нанопорошка АМШ (без спекающей добавки) определены температурные интервалы указанных стадий спекания: стадия I – от 600 до 960 °С, стадия II – от 960 до 1220 °С, стадия III – выше 1220 °С вплоть до достижения температуры изотермической выдержки 1300 °С.

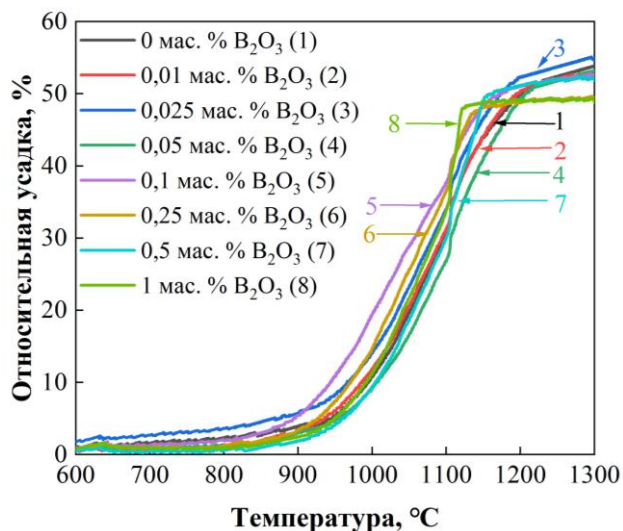


Рисунок 3.2 – Температурная зависимость относительной усадки нанопорошков АМШ с различным содержанием B_2O_3 при ЭИПС до 1300 °С

Введение B_2O_3 в количестве от 0,01 до 0,05 мас. % не оказывает статистически значимого влияния на процесс спекания АМШ-керамики.

Температура начала и окончания интенсивной усадки остаётся на уровне образцов, изготовленных без спекающих добавок.

Увеличение содержания спекающей добавки V_2O_3 от 0,1 до 1 мас. % приводит к смещению температур начала и окончания интенсивной усадки в область меньших температур (таблица 3.1). Максимальное смещение наблюдается при содержании 1 мас. % V_2O_3 . Это можно объяснить формированием жидкой фазы V_2O_3 при температуре 470 °С, наличие которой способствует интенсификации процессов диффузии и уплотнению спекаемого материала [7, 118, 146]. Интервал температур интенсивной усадки характеризует промежуточную стадию (II) спекания исследуемой керамики.

Таблица 3.1 – Интервал температур интенсивной усадки в процессе ЭИПС и относительная плотность образцов с различным содержанием V_2O_3

Содержание V_2O_3 , мас. %	Интервал температур интенсивной усадки, °С	$\rho_{отн.}$, %
0	960–1220	99,1±0,1
0,01	950–1215	99,6±0,1
0,025	950–1215	99,5±0,1
0,05	950–1200	99,2±0,1
0,1	890–1170	98,9±0,1
0,25	930–1140	98,8±0,1
0,5	930–1150	98,7±0,1
1	930–1120	98,9±0,1

Результаты измерения $\rho_{отн.}$ прозрачной АМШ-керамики с различным содержанием V_2O_3 , представленные в таблице 3.1, показывают, что для образцов, изготовленных без использования спекающей добавки, $\rho_{отн.}$ составляет 99,1 %. Введение V_2O_3 в количестве 0,01 мас. % приводит к увеличению $\rho_{отн.}$ на 0,5 %. Повышение содержания V_2O_3 от 0,01 до 1 мас. % приводит к немонотонному уменьшению $\rho_{отн.}$ до 98,7 %. При этом минимальную $\rho_{отн.}$ (98,7 %) демонстрируют образцы, содержащие 0,5 мас. % V_2O_3 , а максимальную (99,6 %) — образцы, содержащие 0,01 мас. % V_2O_3 .

– образцы, содержащие 0,01 мас. % V_2O_3 . Графическая зависимость $\rho_{отн.}$ от содержания спекающей добавки V_2O_3 представлена на рисунке 3.3а.

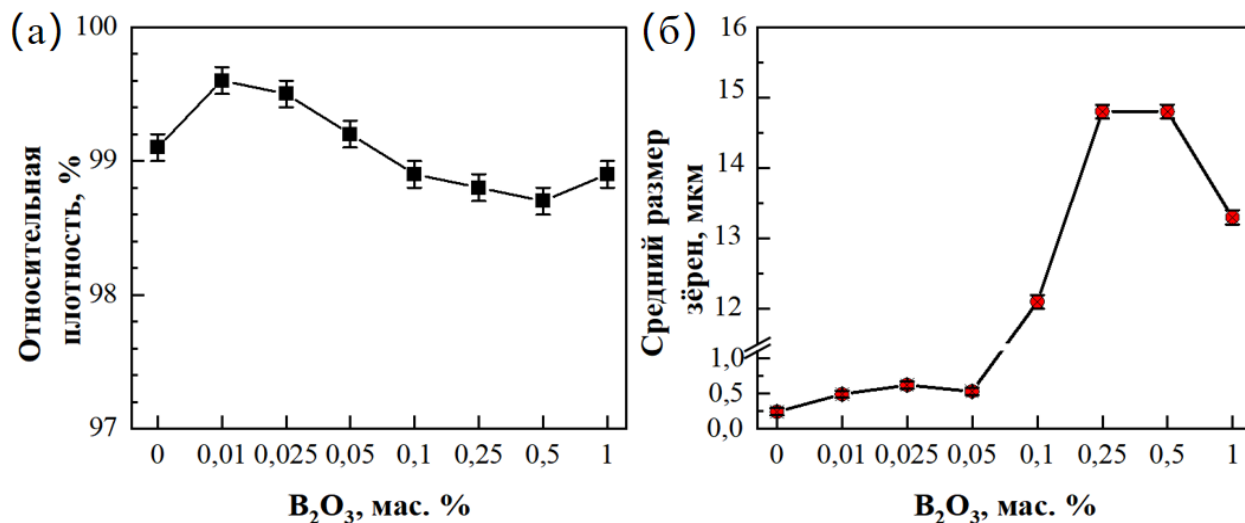


Рисунок 3.3 – Зависимость (а) относительной плотности и (б) среднего размера зёрен АМШ-керамики от содержания V_2O_3

Зависимость среднего размера зёрен прозрачной АМШ-керамики от содержания спекающей добавки V_2O_3 представлена на рисунке 3.3б. Видно, что средний размер зёрен, определенный на основе результатов СЭМ ($D_{СЭМ}$), изменяется немонотонно в диапазоне от 240 нм до 14,8 мкм. Для образцов, изготовленных без спекающей добавки, $D_{СЭМ}$ составляет 240 нм, что соизмеримо с результатами, полученными независимыми научными группами [2, 105, 121, 147, 148] для прозрачной АМШ-керамики, изготовленной методом ЭИПС в аналогичных условиях. Добавка V_2O_3 в количестве до 0,025 мас. % способствует росту $D_{СЭМ}$ до 620 нм. При повышении содержания спекающей добавки до 0,05 мас. % $D_{СЭМ}$ незначительно снижается до 530 нм. Дальнейший рост концентрации V_2O_3 от 0,1 до 1 мас. % вызывает экстремальное увеличение $D_{СЭМ}$ до 12,1 – 14,8 мкм. Максимальный $D_{СЭМ}$ (14,8 мкм) характерен для составов с 0,25 и 0,5 мас. % V_2O_3 , тогда как минимальный (490 нм) зафиксирован при минимальной концентрации добавки (0,01 мас. %). Определённые значения $D_{СЭМ}$ для образцов АМШ-керамики, изготовленных с применением спекающей

добавки B_2O_3 , коррелируют с результатами, полученными независимыми научными группами [7, 146] для АМШ-керамики с аналогичным содержанием B_2O_3 .

Типичные СЭМ-изображения образцов представлены на рисунке 3.4.

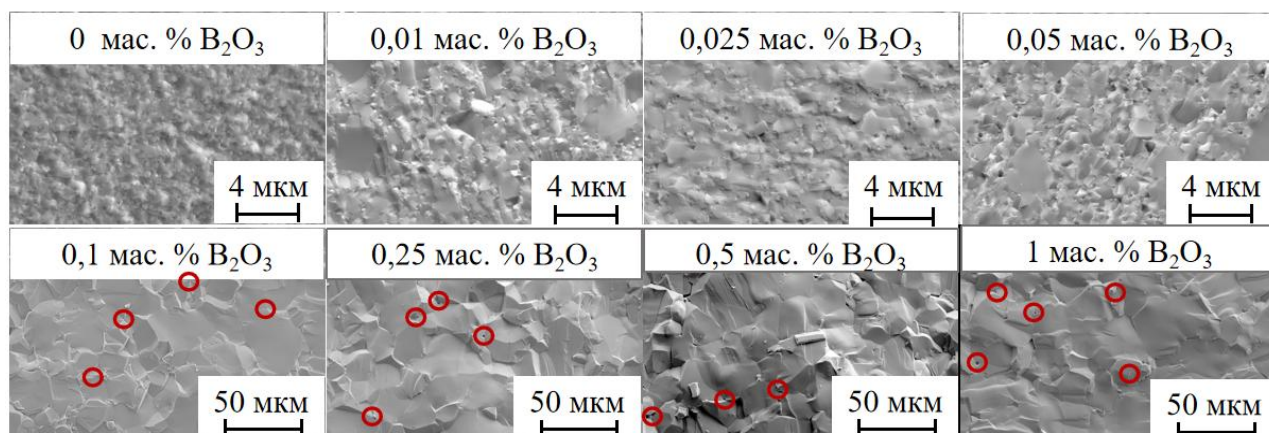


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображения образцов с различным содержанием B_2O_3

Видно, что разрушение образцов без спекающей добавки B_2O_3 происходит преимущественно по телу зёрна, что указывает на преобладание транскристаллитного механизма разрушения и свидетельствует о высокой прочности межзёрненных границ, сопоставимой с прочностью зёрен.

В образцах с содержанием B_2O_3 от 0,01 до 0,05 мас. % наблюдаются отдельные крупные зёрна, размеры которых достигают нескольких микрон. Их наличие может быть связано с частичным взаимодействием B_2O_3 с отдельными зёрнами шпинели в процессе ЭИПС.

В образцах с содержанием B_2O_3 от 0,1 до 1 мас. % наблюдается образование пор в областях тройных стыков зёрен (области, отмеченные красными кружками на СЭМ-изображении), а экстремальный рост зёрен по всей видимости связан с увеличением концентрации спекающей добавки и её более интенсивным испарением в ходе ЭИПС [7, 146].

Таким образом, для изготовления прозрачной АМШ-керамики с повышенной $\rho_{отн.}$ (до 99,6 %) и наномасштабным размером зёрен (до 620 нм)

целесообразно использовать спекающую добавку B_2O_3 в количестве от 0,01 до 0,05 мас. %. Превышение указанных концентраций приводит к росту $D_{СЭМ}$ за пределы наномасштабного диапазона, понижению $\rho_{отн.}$ и исчезновению прозрачности (по визуальной оценке).

На рисунке 3.5 представлены экспериментальные и эталонная дифрактограммы исследуемых образцов АМШ-керамики с различным содержанием B_2O_3 .

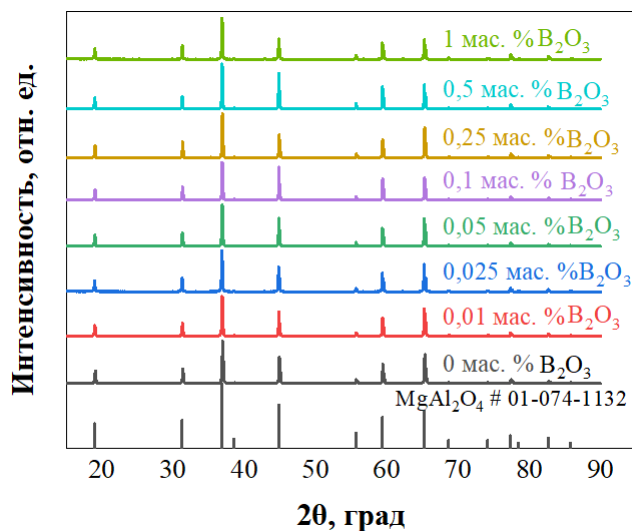


Рисунок 3.5 – Экспериментальные и эталонная дифрактограммы образцов АМШ-керамики с различным содержанием спекающей добавки B_2O_3

РФА показал, что исследуемые образцы представляют собой кубическую фазу алюмомагниево-шпинели с параметром кристаллической решетки a в пределах от 8,082 до 8,086 Å. Экспериментальные дифрактограммы соответствует эталонной дифрактограмме ICDD PDF 4 Card № 01-074-1132. Присутствие спекающей добавки не обнаружено, поскольку её концентрация находится ниже разрешающей способности метода. Примесные фазы не обнаружены.

Структурные параметры исследованных образцов – параметр кристаллической решетки a , $D_{ОКР}$, характеризующий средний размер

кристаллитов в материале, относительная величина микронапряжений кристаллической решетки ε – обобщены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Структурные параметры АМШ-керамики с различным содержанием спекающей добавки V_2O_3

Содержание V_2O_3 , мас. %	a , Å	D_{OKP} , нм	ε , отн. ед.
0	8,086	284	0,000135
0,01	8,083	356	0,000108
0,025	8,082	471	0,000082
0,05	8,083	375	0,000102
0,1	8,083	891	0,000043
0,25	8,082	807	0,000049
0,5	8,082	738	0,000053
1	8,082	686	0,000056

Образцы АМШ-керамики, изготовленные без спекающей добавки, характеризуются D_{OKP} равным 284 нм и величиной микронапряжений кристаллической решётки ε равной 0,000135 отн. ед.

Введение добавки V_2O_3 в количестве от 0 до 1 мас. % приводит к немонотонному увеличению D_{OKP} в диапазоне от 284 до 891 нм, что указывает на увеличение доли крупных кристаллитов в образцах, и к уменьшению ε с 0,000135 до 0,000043 отн. ед.

Наименьшее значение D_{OKP} (356 нм) наблюдается в образце, содержащем 0,01 мас. % V_2O_3 . Величина ε этого образца составляет 0,000108 отн. ед.

Наибольшее значение D_{OKP} (891 нм) и наименьшая величину ε (0,000043 отн. ед.) наблюдается в образце, содержащем 0,1 мас. % V_2O_3 .

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются и подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии.

3.2. Исследование процессов уплотнения и формирования структуры АМШ-керамики с применением фторида лития

Исследование влияния спекающей добавки LiF на процесс ЭИПС прозрачной АМШ-керамики проводили в тех же режимах и условиях, что и при

исследовании спекающей добавки V_2O_5 . Как было сказано в главе 2, в качестве спекающей добавки использовали ультрадисперсный порошок LiF производства компании АО «СХК» (Россия), далее LiF-СХК, и микродисперсный порошок LiF производства компании Aikeshiji Co. Ltd (Китай), далее LiF-Aikeshiji.

В результате ЭИПС были изготовлены 2 серии образцов с различным содержанием спекающей добавки LiF:

- Серия №1 – Образцы прозрачной АМШ-керамики состава $MgAl_2O_4 - x$ мас. % LiF-СХК (СХК, Россия), где $x = 0, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1$.

- Серия №2 – Образцы прозрачной АМШ-керамики состава $MgAl_2O_4 - x$ мас. % LiF-Aikeshiji (Aikeshiji Co. Ltd., Китай), где $x = 0, 0,01, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1$.

Диаметр образцов составил ~ 14 мм, а толщина $\sim 2,0$ мм. После шлифования и полировки торцевых поверхностей толщина АМШ-керамики с различным содержанием LiF-СХК и LiF-Aikeshiji (рисунок 3.6) составила ~ 1 мм, а диаметр — ~ 14 мм.

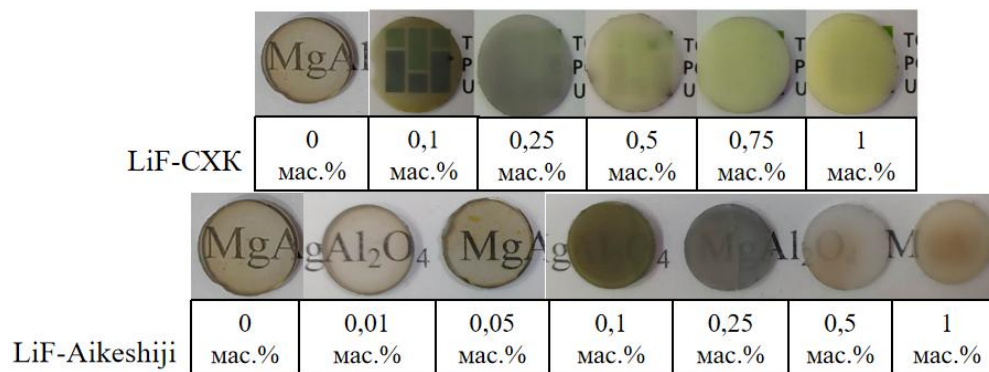


Рисунок 3.6 – Фотографии АМШ-керамики, изготовленной методом ЭИПС с различными содержанием спекающей добавки LiF-СХК и LiF-Aikeshiji

На рисунке 3.7 представлена зависимость относительной усадки АМШ-керамики с различным содержанием спекающей добавки LiF в процессе ЭИПС до температуры 1300 °С.

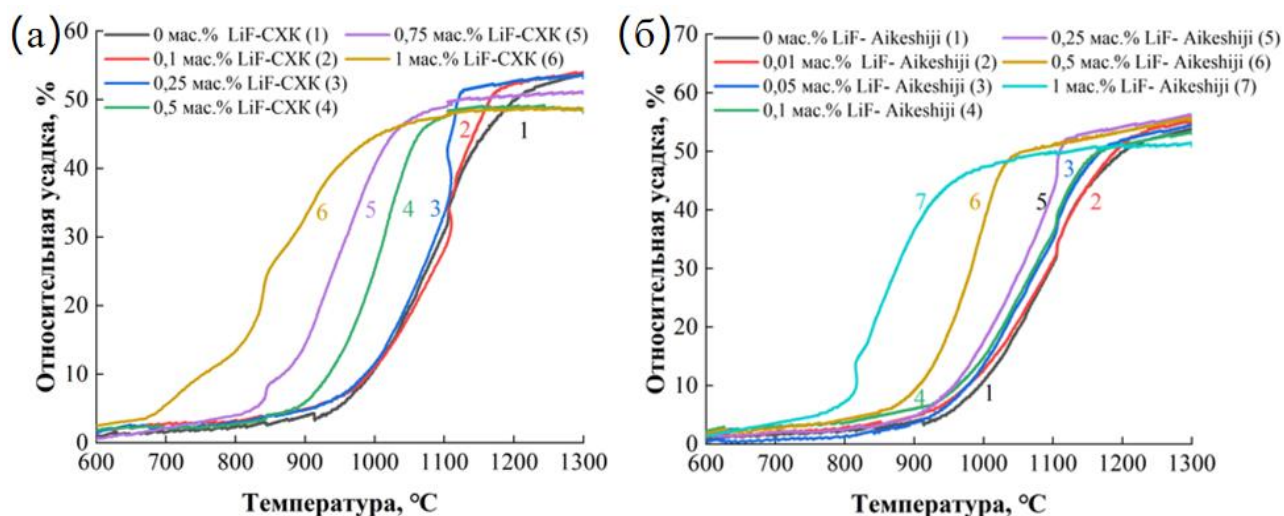


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость относительной усадки нанопорошков АМШ с различным содержанием (а) LiF-CXK и (б) LiF-Aikeshiji при ЭИПС до 1300 °С

Как и в предыдущем подразделе, представленная температурная зависимость характерна для твердофазного спекания и описывается тремя последовательными стадиями: начальной, промежуточной и финальной [145]. Для исследуемого нанопорошка АМШ (без спекающей добавки) определены температурные интервалы указанных стадий спекания остаются прежними. Основная доля усадки при спекании приходится на неизотермическую стадию нагрева.

Введение спекающей добавки LiF-CXK в количестве от 0,1 до 1 мас. % приводит к смещению температур начала и окончания интенсивной усадки, характеризующего промежуточную стадию (II) спекания исследуемой керамики, в область меньших температур (рисунок 3.7а), а также к понижению $\rho_{отн.}$ (таблица 3.3). Максимальное смещение (в область 675 – 1005 °С) и минимальная $\rho_{отн.}$ (97,8 %) наблюдаются при содержании спекающей добавки LiF-CXK в количестве 1 мас. %, что с одной стороны свидетельствует об активирующем эффекте LiF, с другой стороны указывает на избыточное содержание LiF,

приводящее к повышению остаточной пористости в результате испарения спекающей добавки в процессе спекания [6, 109, 110].

Таблица 3.3 –Интервал температур интенсивной усадки в процессе ЭИПС и относительная плотность образцов с различным содержанием LiF-СХК и LiF-Aikeshiji

Добавка	Содержание LiF, мас. %	Интервал температур интенсивной усадки, °С	$\rho_{отн.}$, %
LiF-СХК	0	960–1220	99,1±0,1
	0,1	955–1179	98,5±0,1
	0,25	955–1128	98,2±0,1
	0,5	890–1077	98,3±0,1
	0,75	830–1065	98,1±0,1
	1	675–1005	97,8±0,1
LiF-Aikeshiji	0	960–1220	99,1±0,1
	0,01	960–1215	99,6±0,1
	0,05	940–1200	99,4±0,1
	0,1	930–1170	98,8±0,1
	0,25	900–1120	98,5±0,1
	0,5	860–1040	98,4±0,1
	1	700–980	98,2±0,1

Аналогичный эффект наблюдается при введении спекающей добавки LiF-Aikeshiji в том же количестве, что и LiF-СХК (от 0,1 до 1 мас. %). Происходит смещение температур начала и окончания интенсивной усадки (рисунок 3.7б) и понижение $\rho_{отн.}$ (таблица 3.3). Максимальное смещение (в область 700 – 980 °С) и минимальная $\rho_{отн.}$ (98,2 %) наблюдаются для образцов, содержащих 1 мас. % LiF-Aikeshiji.

Добавление LiF-Aikeshiji в концентрациях 0,01 – 0,05 мас. % статистически значимо не влияет на процесс спекания АМШ-керамики. Температура начала и окончания интенсивной усадки остаётся на уровне образцов, изготовленных без спекающих добавок. Однако $\rho_{отн.}$ изменяется в диапазоне от 99,1 до 99,6 %. Это указывает на достаточное для интенсификации процессов диффузии содержание

спекающей добавки, которое способствует уплотнению спекаемого материала [4, 32, 110, 114]. Наибольшее значение $\rho_{отн.}$ (99,6 %) наблюдается при использовании спекающей добавки LiF-Aikeshiji в количестве 0,01 мас. %.

Зависимость относительной плотности изготовленных образцов прозрачной АМШ-керамики от содержания спекающей добавки LiF представлена на рисунке 3.8.

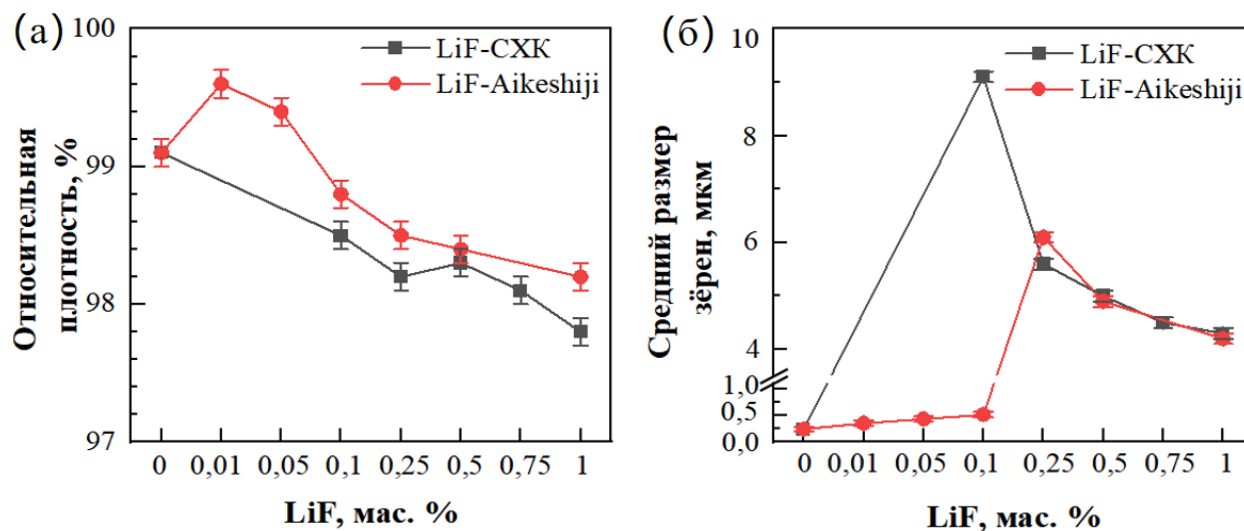


Рисунок 3.8 – Зависимость (а) относительной плотности и (б) среднего размера зёрен АМШ-керамики от содержания LiF-CXK и LiF-Aikeshiji

Для АМШ-керамики, изготовленной без использования спекающей добавки, $\rho_{отн.}$ составляет 99,1 %. При повышении содержания LiF-CXK от 0,1 до 1 мас. % наблюдается снижение $\rho_{отн.}$ до 97,8 %. Наименьшее значение $\rho_{отн.}$ (97,8 %) установлено для образца с концентрацией 1 мас. % LiF-CXK, а наибольшее (98,5 %) – для образца с 0,1 мас. % LiF-CXK.

Относительно малые концентрации LiF до 0,05 мас. % включительно обеспечивают прирост $\rho_{отн.}$ керамики. Например, введение 0,01 мас. % LiF-Aikeshiji повышает $\rho_{отн.}$ на 0,5 %, а 0,05 мас. % – на 0,3 %. При повышении содержания LiF-Aikeshiji до 0,1 – 1 мас. % (как и для LiF-CXK) снижается $\rho_{отн.}$ до 98,2 %. Наименьшее значение $\rho_{отн.}$ (98,2 %) наблюдается в образце, содержащем

1 мас. % LiF-Aikeshiji, а наибольшее (99,6 %) – в образце, содержащем 0,01 мас. % LiF-Aikeshiji.

Понижение $\rho_{отн.}$ образцов при содержании LiF от 0,1 до 1 мас. % обусловлено избыточным содержанием спекающей добавки, которая интенсивно испаряется в процессе спекания [24, 32, 109, 110, 116, 123].

Зависимости $D_{СЭМ}$ прозрачной АМШ-керамики от содержания спекающей добавки LiF представлены на рисунке 3.8б. Для образцов, изготовленных без спекающих добавок, $D_{СЭМ}$ составляет 240 нм. Введение 0,1 мас. % спекающей добавки LiF-СХК приводит к экстремальному росту зёрен. $D_{СЭМ}$ составляет 9,1 мкм. При повышении содержания LiF-СХК от 0,1 до 1 мас. % $D_{СЭМ}$ уменьшаются от 9,1 до 4,3 мкм. Максимальный $D_{СЭМ}$ (9,1 мкм) соответствует образцам с содержанием 0,1 мас. % LiF-СХК, а минимальный (4,3 мкм) – с 1 мас. %.

Введение спекающей добавки LiF-Aikeshiji в количестве от 0 до 0,1 мас. %, аналогично LiF-СХК, приводит к увеличению $D_{СЭМ}$ в нанометровом диапазоне от 240 до 510 нм. Введение 0,25 мас. % спекающей добавки LiF-Aikeshiji приводит к значительному росту зёрен. $D_{СЭМ}$ выходит за пределы нанометрового и субмикронного диапазонов и составляет 6,1 мкм. Дальнейшее повышение содержания LiF-Aikeshiji приводит к уменьшению $D_{СЭМ}$ от 4,9 до 4,2 мкм. Максимальный $D_{СЭМ}$ (6,1 мкм) наблюдается у образца, содержащего 0,25 мас. % LiF-Aikeshiji, а минимальный (350 нм) – у образца, содержащего 0,01 мас. % LiF-Aikeshiji.

Спекающие добавки LiF-СХК и LiF-Aikeshiji при содержании от 0,25 до 1 мас. % приводят к экстремальному росту зёрен АМШ-керамики, $D_{СЭМ}$ выходят за пределы наномасштабного диапазона. Влияние LiF на рост зёрен АМШ-керамики обусловлено интенсивным испарением и проникновением ионов Li^+ и F^- в структуру шпинели, замещением Mg^{2+} и Al^{3+} на Li^+ , а O^{2-} на F^- [24, 32, 109, 110, 116, 123]. Преимущественная локализация LiF на границах и

поверхности зёрен способствует образованию «защитной плёнки», препятствующей проникновению углерода [24, 32, 109, 110, 116, 123].

Типичные СЭМ-изображения АМШ-керамики, изготовленной с использованием спекающих добавок: (а) от 0 до 1 мас. % LiF-СХК и (б) от 0 до 0,1 мас. % LiF-Аикешиджи, представлены на рисунке 3.9.

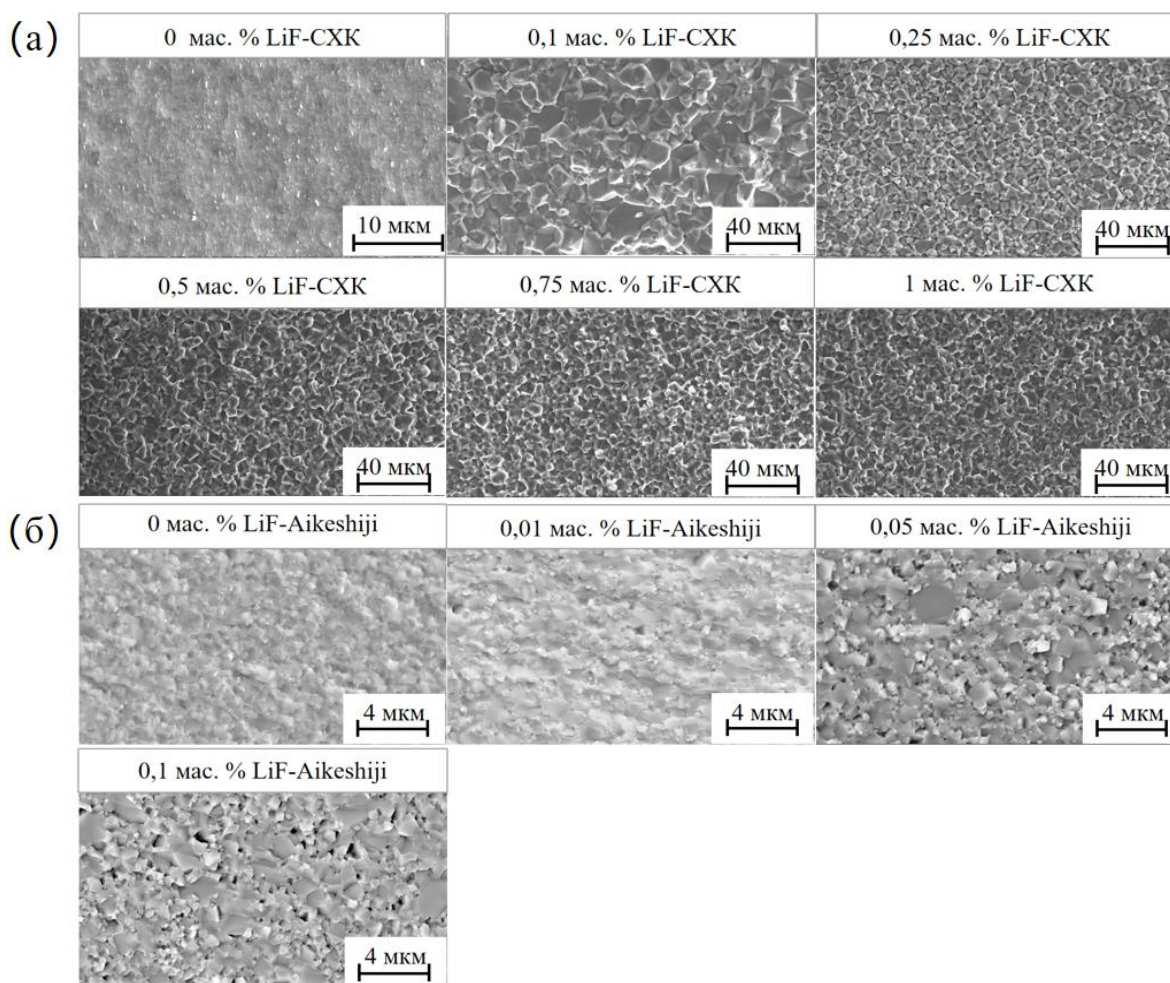


Рисунок 3.9 – СЭМ-изображения АМШ-керамик с различным содержанием спекающих добавок LiF: (а) от 0 до 1 мас. % LiF-СХК и (б) от 0 до 0,1 мас. % LiF-Аикешиджи

АМШ-керамика, изготовленная без использования спекающих добавок, состоит из наномасштабных зёрен. На полученных микрофотографиях поры не выявлены. Разрушение материала происходит преимущественно по телу зерна, что свидетельствует о доминировании транскристаллитного механизма и

указывает на высокую прочность границ зёрен, сопоставимую с прочностью самих кристаллитов.

Образцы, изготовленные с использованием спекающей добавки LiF-СХК в количестве от 0,1 до 1 мас. %, а также с использованием спекающей добавки LiF-Aikeshiji в количестве от 0,25 до 1 мас. % состоят преимущественно из зёрен микронных размеров. Наблюдается образование пор в областях тройных стыков зёрен. Разрушение происходит по границам зёрен, что указывает на преобладание интеркристаллитного механизма разрушения. Это, вероятно, связано с сегрегацией анионов и/или катионов LiF на границах зёрен АМШ [111, 116, 123].

АМШ-керамика, полученная при содержании спекающей добавки LiF-Aikeshiji от 0,01 до 0,1 мас. %, характеризуется наномасштабной структурой. При увеличении концентрации добавки до 0,05 и 0,1 мас. % в образцах фиксируются отдельные зёрна, размеры которых достигают нескольких микрон. Их наличие, аналогично случаю с V_2O_3 , может быть связано с частичным взаимодействием спекающей добавки с отдельными зёрнами шпинели. Преобладающий механизм разрушения образцов – транскристаллитный.

Таким образом, для изготовления прозрачной АМШ-керамики с повышенной $\rho_{\text{отн.}}$ (до 99,6 %) и наномасштабным размером зёрен (до 430 нм) целесообразно использовать спекающую добавку LiF-Aikeshiji в количестве от 0,01 до 0,05 мас. %. Превышение указанных концентраций приводит к росту $D_{\text{СЭМ}}$ за пределы наномасштабного диапазона, понижению $\rho_{\text{отн.}}$ и исчезновению прозрачности (по визуальной оценке).

На рисунке 3.10 представлены экспериментальные и эталонные дифрактограммы исследуемых образцов АМШ-керамики с различным содержанием спекающих добавок LiF.

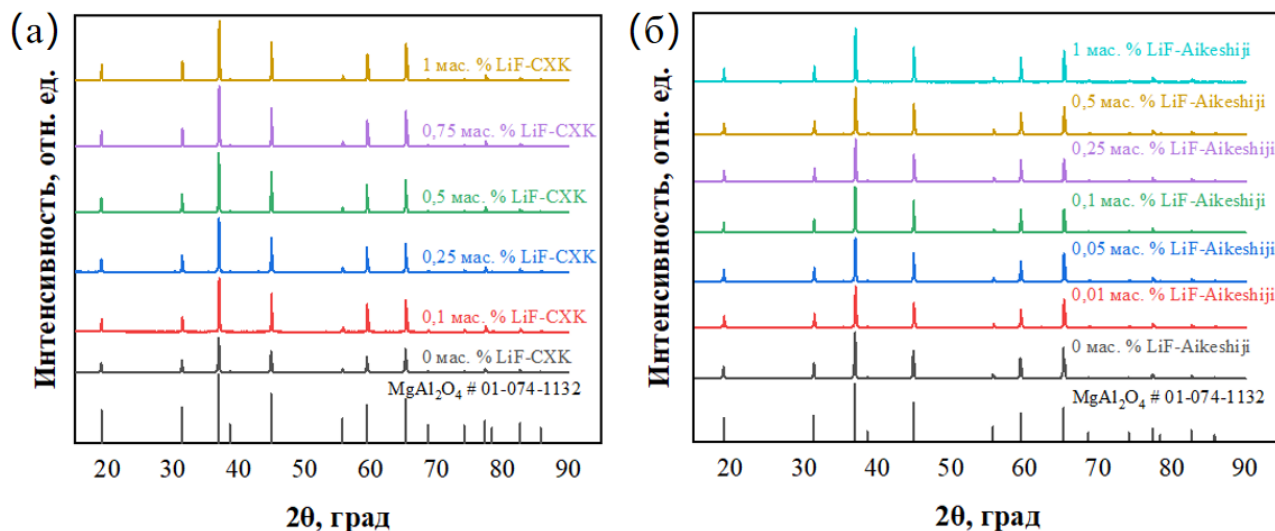


Рисунок 3.10 – Экспериментальные и эталонные дифрактограммы образцов АМШ-керамики с различным содержанием спекающей добавки:

(а) LiF-CXK и (б) LiF-Aikeshiji

РФА подтверждает, что исследуемые образцы являются кубической фазой алюмомагниевого шпинели с параметром кристаллической решетки a в пределах от 8,081 до 8,086 Å. Полученные экспериментальные дифрактограммы полностью идентичны эталонной дифрактограмме ICDD PDF 4 № 01-074-1132. Фторид лития в составе образцов не идентифицирован, поскольку его содержание ниже порога обнаружения. Примесные фазы отсутствуют.

Структурные параметры исследованных образцов – параметр кристаллической решетки a , D_{OKP} и ε – представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Структурные параметры АМШ-керамики с различным содержанием спекающих добавок LiF

Добавка	Содержание LiF, мас. %	a , Å	D_{OKP} , нм	ε , отн. ед.
LiF-СХК	0	8,086	284	0,000135
	0,1	8,082	359	0,000108
	0,25	8,081	429	0,000090
	0,5	8,081	740	0,000054
	0,75	8,081	723	0,000056
	1	8,082	831	0,000048
LiF-Aikeshiji	0	8,086	284	0,000135
	0,01	8,085	401	0,000096
	0,05	8,084	536	0,000073
	0,1	8,083	680	0,000057
	0,25	8,083	720	0,000054
	0,5	8,082	750	0,000052
	1	8,082	793	0,000049

Образцы АМШ-керамики, изготовленные без спекающей добавки, характеризуются D_{OKP} равным 284 нм и величиной ε равной 0,000135 отн. ед.

Введение добавки LiF-СХК в количестве от 0 до 1 мас. % приводит к немонотонному росту D_{OKP} в диапазоне от 284 до 831 нм, что указывает на увеличение доли крупных кристаллитов в образцах, а также к снижению ε с 0,000135 до 0,000048 отн. ед. Наименьшее значение D_{OKP} (359 нм) наблюдается в образце, содержащем 0,1 мас. % LiF-СХК. Величина ε этого образца составляет 0,000108 отн. ед. Наибольшее значение D_{OKP} (831 нм) и наименьшая величина ε (0,000048 отн. ед.) наблюдается в образце с содержанием 1 мас. % LiF-СХК.

Аналогичное действие оказывает добавка LiF-Aikeshiji, введение её в количестве от 0 до 1 мас. % приводит к немонотонному увеличению D_{OKP} в диапазоне от 284 до 793 нм, что, также указывает на увеличение доли крупных кристаллитов в образцах, а также к уменьшению ε от 0,000135 до 0,000049 отн. ед. Наименьшее значение D_{OKP} (401 нм) установлено для образца, содержащего 0,01 мас. % LiF-Aikeshiji. Величина ε данного образца равняется 0,000096 отн. ед.

Наибольшее значение D_{OKP} (793 нм) и наименьшая величина ε (0,000049 отн. ед.) характерны для образца с содержанием 1 мас. % LiF-Aikeshiji.

Таким образом, результаты РФА хорошо согласуются и подтверждают результаты СЭМ.

3.3. Исследование процессов уплотнения и формирования структуры АМШ-керамики с применением в присутствии фторида магния

Фторид магния в диссертационной работе был использован в качестве новой, малоизученной спекающей добавки, ранее не использовавшейся в качестве спекающей добавки при ЭИПС прозрачной АМШ-керамики. Исследование влияния спекающей добавки MgF_2 на процесс ЭИПС прозрачной АМШ-керамики проводили в тех же режимах и условиях, что и при исследовании спекающих добавок B_2O_3 и LiF. Как было сказано в главе 2, были использованы нанодисперсные порошки, синтезированные в Институте общей физики имени А.М. Прохорова РАН (Россия), далее MgF_2 -ИОФ, и нанопорошок, производства компании Beijing Hawk Science & Technology Co. Ltd. (Китай), далее MgF_2 -Hawk.

В результате ЭИПС были изготовлены 2 серии образцов с различным содержанием спекающей добавки MgF_2 :

- Серия №3 – Образцы прозрачной АМШ-керамики состава $MgAl_2O_4 - x$ мас. % MgF_2 -ИОФ (ИОФ РАН, Россия), где $x = 0, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1$.
- Серия №4 – Образцы прозрачной АМШ-керамики состава $MgAl_2O_4 - x$ мас. % MgF_2 -Hawk (Hawk Science & Technology Co. Ltd., Китай), где $x = 0, 0,01, 0,025, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1$.

Диаметр образцов составил 14 мм, а толщина $\sim 2,0$ мм. После шлифовки и полировки торцевых поверхностей толщина составила ~ 1 мм (рисунок 3.11).

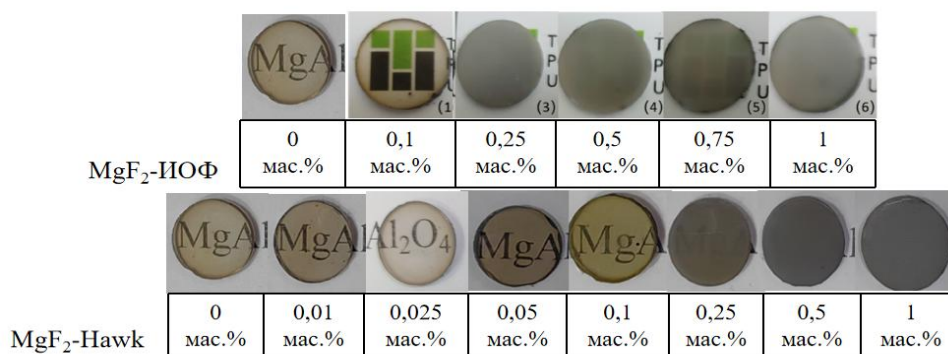


Рисунок 3.11 – Фотографии АМШ-керамики, изготовленной методом ЭИПС с различным содержанием спекающей добавки MgF₂-ИОФ и MgF₂-Hawk

На рисунке 3.12 представлена зависимость относительной усадки АМШ-керамики с различным содержанием спекающей добавки MgF₂ в процессе ЭИПС до температуры 1300 °С.

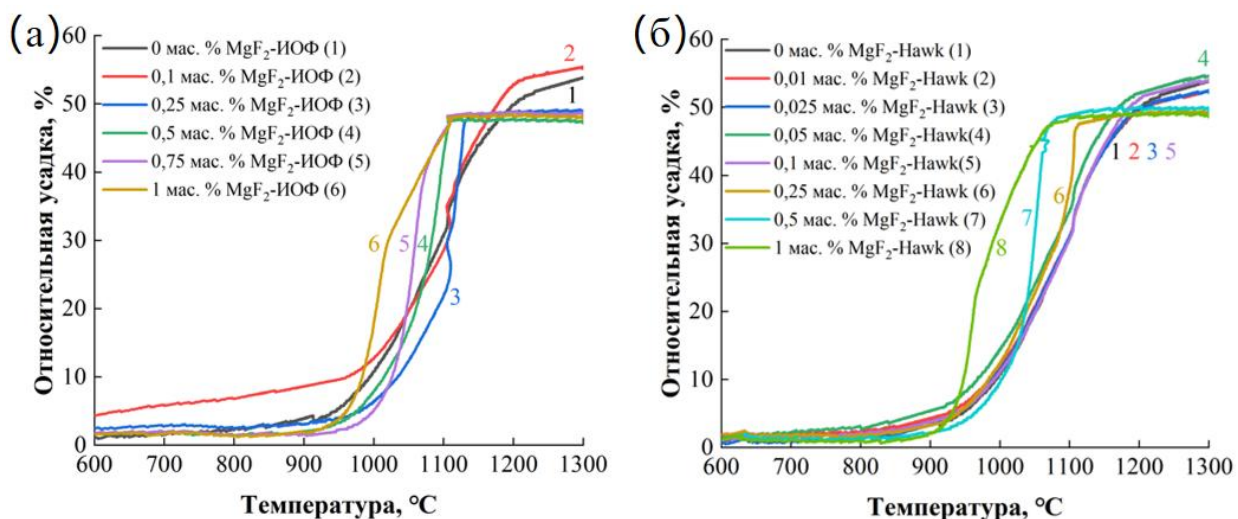


Рисунок 3.12 – Температурная зависимость относительной усадки нанопорошков АМШ с различным содержанием спекающей добавки: (а) MgF₂-ИОФ и (б) MgF₂-Hawk при ЭИПС до 1300 °С

Аналогично предыдущим подразделам, представленная температурная зависимость характерна для твердофазного спекания и описывается последовательностью начальной, промежуточной и финальной стадий спекания [145]. Для исследуемого нанопорошка АМШ (без спекающей добавки) определены температурные интервалы указанных стадий спекания остаются

прежними. Основная доля усадки при спекании приходится на неизотермическую стадию нагрева.

Применение спекающей добавки MgF_2 -ИОФ в концентрациях 0 – 1 мас. % обуславливает сдвиг температур начала и окончания интенсивной усадки, соответствующей промежуточной стадии (II) спекания исследуемой керамики, в сторону низких температур (таблица 3.5). Наибольшее перемещение (в область 920 – 1100 °С) достигается при введении 1 мас. % MgF_2 -ИОФ. Аналогичный эффект демонстрирует и MgF_2 -Нawk: использование которой в том же диапазоне концентраций также вызывает смещение температур начала и окончания интенсивной усадки в низкотемпературную область (таблица 3.5). Максимальное смещение (до интервала 890 – 1080 °С) установлено для образцов с концентрацией спекающей добавки 1 мас. %.

Таблица 3.5 – Интервал температур интенсивной усадки в процессе ЭИПС и относительная плотность образцов с различным содержанием MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Нawk

Добавка	Содержание MgF_2 , мас. %	Интервал температур интенсивной усадки, °С	$\rho_{отн.}$, %
MgF_2 -ИОФ	0	950–1220	99,1±0,1
	0,1	940–1200	99,4±0,1
	0,25	940–1130	98,7±0,1
	0,5	940–1100	98,6±0,1
	0,75	950–1100	98,4±0,1
	1	920–1100	98,3±0,1
MgF_2 -Нawk	0	960–1220	99,1±0,1
	0,01	960–1218	99,7±0,1
	0,025	960–1216	99,8±0,1
	0,05	960–1190	99,3±0,1
	0,1	960–1180	99,4±0,1
	0,25	920–1110	98,9±0,1
	0,5	900–1090	98,6±0,1
	1	890–1080	98,5±0,1

Известно, что при изготовлении прозрачной АМШ-керамики с использованием добавок на основе фторидных соединений, процесс спекания происходит с участием жидкой фазы [6, 114, 126]. MgF_2 действует по тому же механизму, что и LiF [6]. При температуре ~ 1250 °С начинается плавление MgF_2 , образуется жидкость с низкой вязкостью, которая способствует перегруппировке частиц и интенсифицирует процесс уплотнения. С повышением температуры MgF_2 испаряется из консолидируемого материала до образования закрытой пористости [6, 126]. Видимо, в условиях ЭИПС плавление фторида магния начинается при температурах около 1100 °С (рисунок 3.12) о чем свидетельствует относительно быстрая усадка консолидируемых образцов при указанной температуре. Кроме того, расплав MgF_2 , аналогично LiF , обволакивает частицы АМШ и образует тонкую плёнку, которая препятствует проникновению углерода внутрь спекаемого материала и защищает его от загрязнения углеродом [126]. Механизм взаимодействия АМШ и спекающих добавок на основе фторидных соединений подробно изучен и изложен в работах независимых научных групп [4–6].

Таким образом, влияние MgF_2 на процесс ЭИПС прозрачной АМШ-керамики выражается в смещении интервала интенсивной усадки в область меньших температур и интенсификации процесса усадки. Это потенциально делает возможным изготовление прозрачной АМШ-керамики методом ЭИПС при температурах ниже 1300 °С. Полученные данные хорошо согласуются с результатами, опубликованными в работе [114], где было проведено исследование процессов уплотнения АМШ-керамики со спекающими добавками LiF , MnF_2 , CoF_2 при ЭИПС.

Отметим, что интенсивная усадка и максимальная скорость усадки исследованных образцов проходят при меньших температурах, чем при традиционном спекании (~ 1350 °С) порошка АМШ марки SC30R [114, 149]. Это обусловлено компрессионным воздействием на материал в процессе ЭИПС и

указывает на адекватность и эффективность применения выбранного метода изготовления прозрачной АМШ-керамики.

Результаты измерения $\rho_{отн.}$ прозрачной АМШ-керамики с различным содержанием спекающих добавок MgF_2 , представленные в таблице 3.5, показывают, что для образцов без спекающей добавки АМШ-керамики $\rho_{отн.}$ равна 99,1 %. Минимальное количество MgF_2 -ИОФ (0,1 мас. %) обеспечивает повышение $\rho_{отн.}$ до 99,4 %. При увеличении содержания добавки от 0,1 до 1 мас. % наблюдается снижение $\rho_{отн.}$ до 98,3 %. При этом минимальную $\rho_{отн.}$ (98,3 %) демонстрирует образец, содержащий 1 мас. % MgF_2 -ИОФ, а максимальную (99,4 %) – образец, содержащий 0,1 мас. % MgF_2 -ИОФ. Графическая зависимость $\rho_{отн.}$ от содержания спекающей добавки представлена на рисунке 3.13а.

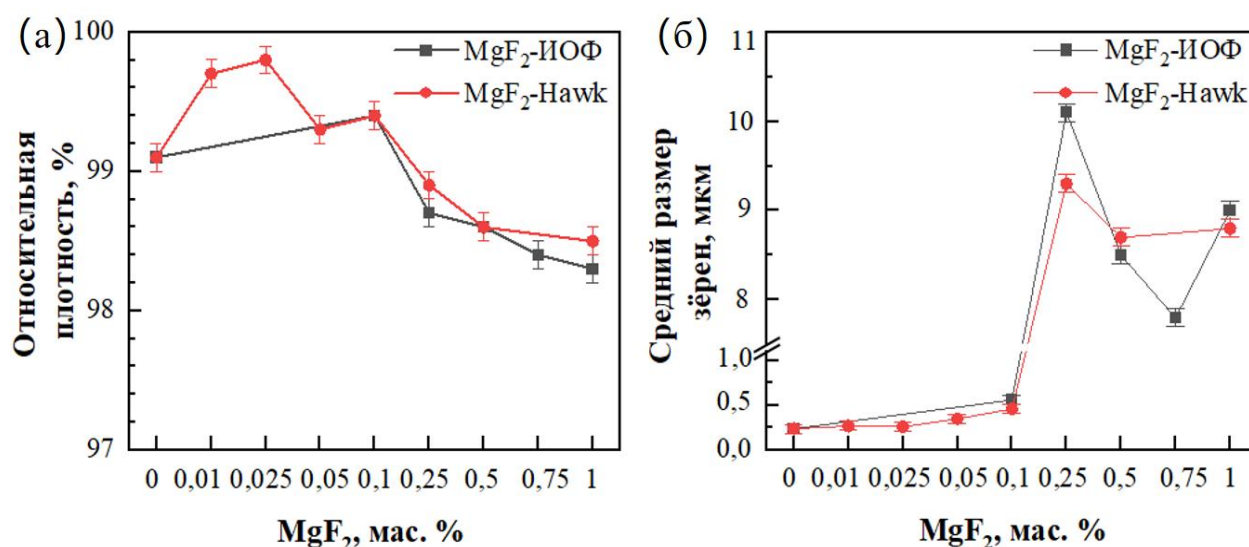


Рисунок 3.13 – Зависимость (а) относительной плотности и (б) среднего размера зёрен АМШ-керамики от содержания MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Hawk

Эффект относительно малых концентраций спекающей добавки MgF_2 продемонстрирован на примере порошка MgF_2 -Hawk. При введении MgF_2 -Hawk в концентрациях от 0 до 0,025 мас. % увеличивает $\rho_{отн.}$ от 99,1 до 99,8 % (рисунок 3.13а). При дальнейшем росте содержания MgF_2 -Hawk $\rho_{отн.}$ падает от 99,8 до 98,5 %. Минимальную $\rho_{отн.}$ (98,5 %) демонстрирует образец, содержащий 1 мас. %

MgF₂-Нawк, а максимальную (99,8 %) – образец, содержащий 0,025 мас. % MgF₂-Нawк.

Влияние больших концентраций (от 0,25 до 1 мас. %) спекающей добавки MgF₂-Нawк аналогично добавке MgF₂-ИОФ.

Зависимости $D_{СЭМ}$ прозрачной АМШ-керамики от содержания спекающей добавки MgF₂ представлены на рисунке 3.13б. Для образцов, изготовленных без спекающих добавок MgF₂, $D_{СЭМ}$ составляет 240 нм. Введение 0,1 мас. % MgF₂-ИОФ приводит к увеличению $D_{СЭМ}$ до 560 нм. Повышение содержания спекающей добавки от 0,25 до 1 мас. % приводит к экстремальному росту зёрен за пределы нанометрового диапазона. $D_{СЭМ}$ составляет 7,8 – 10,1 мкм. Максимальный $D_{СЭМ}$ (10,1 мкм) наблюдается у образца, содержащего 0,25 мас. % MgF₂-ИОФ, а минимальный (560 нм) – у образца, содержащего 0,1 мас. % MgF₂-ИОФ.

Влияние относительно малого количества MgF₂ рассмотрим на примере порошка MgF₂-Нawк, введение которого в количестве от 0 до 0,1 мас. % приводит к увеличению $D_{СЭМ}$ в пределах нанометрового диапазона от 240 до 460 нм. Введение 0,25 мас. % спекающей добавки MgF₂-Нawк приводит к значительному росту зёрен, аналогично MgF₂-ИОФ. $D_{СЭМ}$ выходит за пределы наномасштабного диапазона и составляет 9,3 мкм. Дальнейшее повышение содержания MgF₂-Нawк приводит к немонотонному уменьшению $D_{СЭМ}$ от 9,3 до 8,7 – 8,8 мкм. Максимальный $D_{СЭМ}$ (9,3 мкм) наблюдается у образца, содержащего 0,25 мас. % MgF₂-Нawк, а минимальный (260 нм) – у образца, содержащего 0,025 мас. % MgF₂-Нawк.

Таким образом, введение спекающих добавок MgF₂-ИОФ и MgF₂-Нawк при содержании от 0,25 до 1 мас. % приводит к экстремальному росту зёрен АМШ-керамики, $D_{СЭМ}$ выходят за пределы наномасштабного диапазона. Влияние MgF₂ на рост зёрен АМШ-керамики обусловлено интенсивным испарением, проникновением ионов Mg²⁺ и F⁻ в структуру шпинели, аналогично LiF [6] и

коррелирует с результатами полученными, независимыми исследователями [4, 32, 114] при изготовлении прозрачной АМШ-керамики с различными спекающими добавками на основе фторидных соединений. Кроме того, такой же эффект отмечают авторы работ [130, 150], где MgF_2 был использован в качестве спекающей добавки при изготовлении прозрачной керамики на основе MgO и $Y_3Al_5O_{12}$ методом ЭИПС.

В качестве примера на рисунке 3.14 представлены типичные СЭМ-изображения, полученные на поверхности скола исследуемых образцов АМШ-керамики с различным содержанием добавки (а) от 0 до 1 мас. % MgF_2 -ИОФ, (б) от 0 до 0,1 мас. % MgF_2 -Нawk.

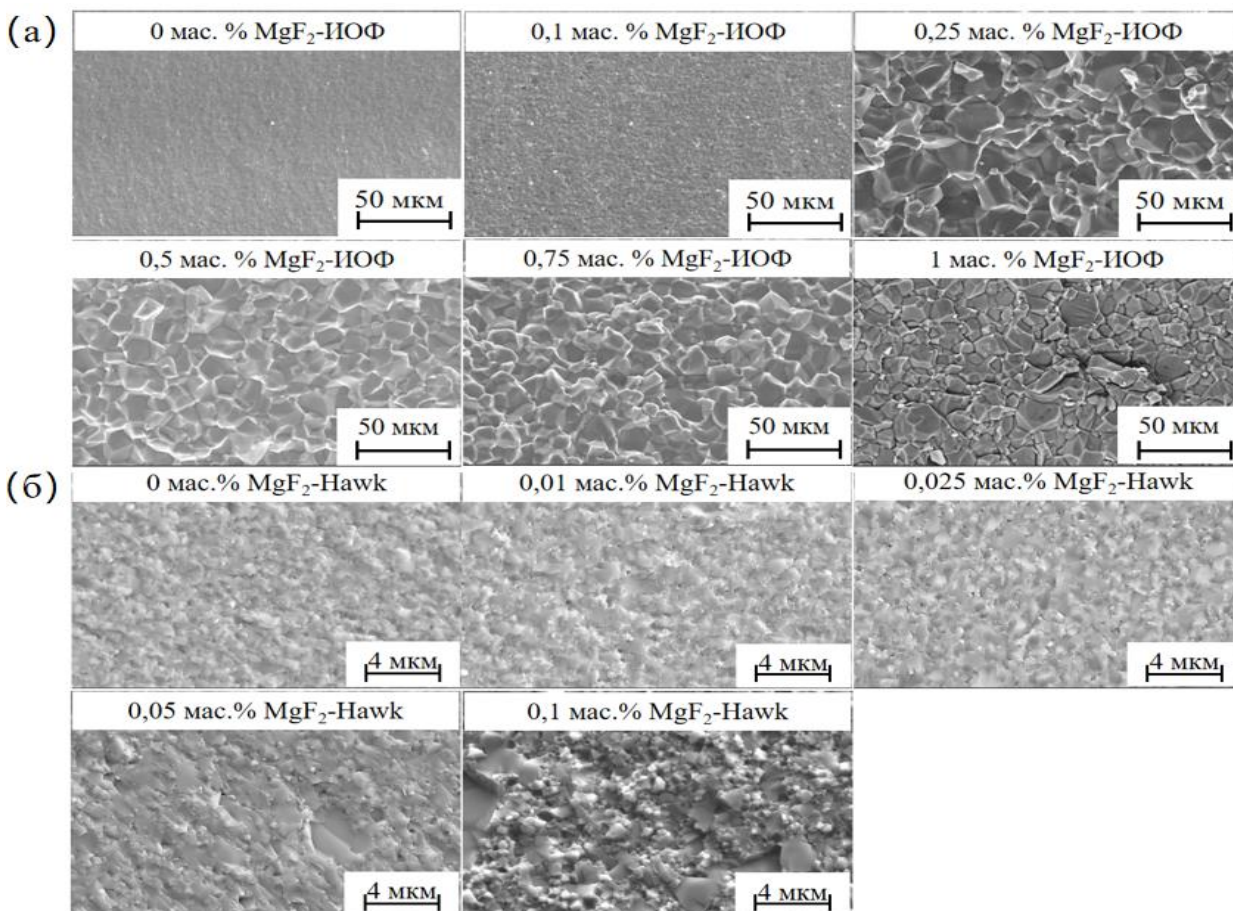


Рисунок 3.14 – СЭМ-изображения АМШ-керамик с различным содержанием спекающей добавки MgF_2 : (а) от 0 до 1 мас. % MgF_2 -ИОФ, (б) от 0 до 0,1 мас. % MgF_2 -Нawk

АМШ-керамика, изготовленная без использования спекающих добавок, состоит из наномасштабных зёрен. На микрофотографиях поры не выявляются. Разрушение образцов происходит преимущественно по телу зерна, что свидетельствует о доминировании транскристаллитного механизма и подтверждает высокую прочность межзёренных границ, сопоставимую с прочностью самих кристаллитов.

Образцы, изготовленные с использованием спекающих добавок MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Нawк в количестве от 0,25 до 1 мас. % состоят преимущественно из зёрен микронных размеров. Наблюдается образование пор в областях тройных стыков зёрен. Разрушение происходит по границам зёрен, что указывает на преобладание интеркристаллитного механизма разрушения.

АМШ-керамика, изготовленная с использованием спекающих добавок MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Нawк в количестве от 0,01 до 0,1 мас. %, состоит из наномасштабных зёрен. В образцах, содержащих 0,05 и 0,1 мас. % MgF_2 -Нawк, а также 0,1 мас. % MgF_2 -ИОФ наблюдаются отдельные зёрна, размеры которых достигают нескольких микрон.

Согласно [129, 130, 150] повышение пористости образцов обусловлено весьма интенсивным испарением MgF_2 , которое сопровождается выделением ионов F^- и сегрегацией Mg^{2+} на границах зёрен [151]. Локализация крупных катионов Mg^{2+} на границах зёрен, где они блокируют диффузионный перенос ионов Al^{3+} и O^{2-} вдоль границ, что, в свою очередь, снижает коэффициент зернограничной диффузии и замедляет скорости уплотнения [129].

Данные по оценке влияния MgF_2 на $D_{СЭМ}$ соответствуют результатам, установленным при изучении оптически прозрачной керамики на основе MgO [150], Al_2O_3 [129], AlN [131], $Y_3Al_5O_{12}$ [130], в которых добавление фторида магния также вызывает экстремальный рост зёрен.

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что для изготовления прозрачной АМШ-керамики с повышенной $\rho_{отн.}$ (до 99,8 %) и наномасштабным

размером зёрен (до 560 нм) можно использовать как спекающую добавку MgF_2 -ИОФ, так и MgF_2 -Hawk в количестве от 0,01 до 0,1 мас. %. Превышение указанных концентраций приводит к росту $D_{\text{СЭМ}}$ за пределы наномасштабного диапазона, понижению $\rho_{\text{отн.}}$ и исчезновению прозрачности (по визуальной оценке).

На рисунке 3.15 представлены экспериментальные и эталонные дифрактограммы исследуемых образцов АМШ-керамики с различным содержанием спекающих добавок MgF_2 .

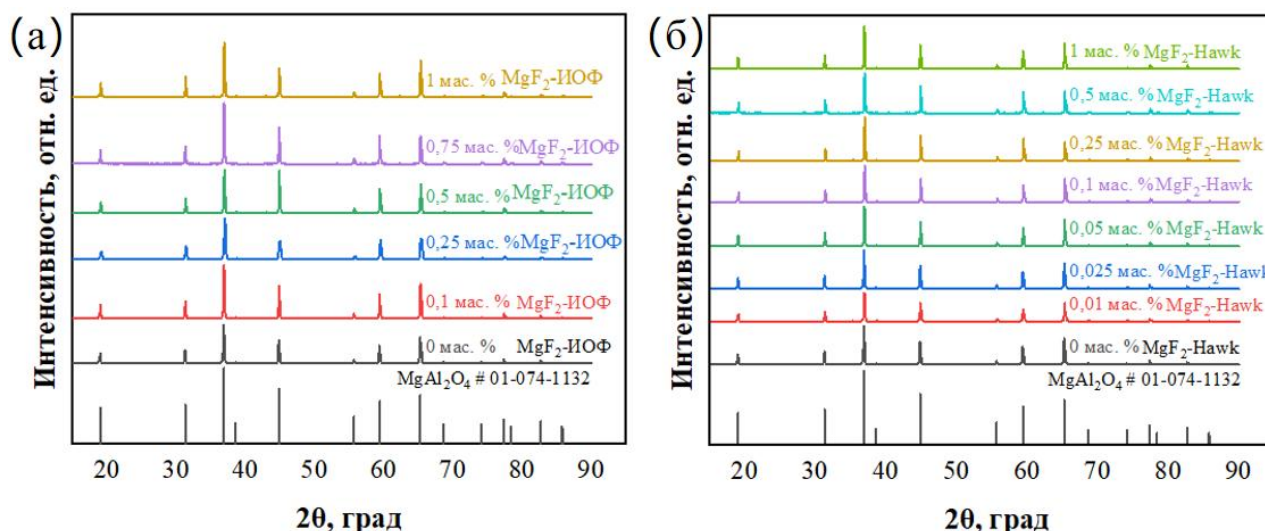


Рисунок 3.15 –Экспериментальные и эталонные дифрактограммы образцов АМШ-керамики с различным содержанием спекающей добавки:

(а) MgF_2 -ИОФ и (б) MgF_2 -Hawk

РФА установил, что анализируемые материалы характеризуются кубической фазой алюмомагниевого шпинели с параметром кристаллической решетки a в пределах от 8,083 до 8,086 Å. Полученные экспериментальные дифрактограммы полностью идентичны эталонной дифрактограмме ICDD PDF 4 Card № 01-074-1132. MgF_2 в составе образцов не идентифицирован ввиду его содержания ниже разрешающей способности метода. Примесные фазы отсутствуют.

Структурные параметры исследованных образцов – параметр кристаллической решетки a , D_{OKP} и ε обобщены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Структурные параметры АМШ-керамики с различным содержанием спекающих добавок MgF_2

Добавка	Содержание MgF_2 , мас. %	a , Å	D_{OKP} , нм	ε , отн. ед.
MgF_2 -ИОФ	0	8,086	284	0,000135
	0,1	8,083	405	0,000108
	0,25	8,084	427	0,000110
	0,5	8,084	441	0,000116
	0,75	8,084	521	0,000087
	1	8,085	901	0,000051
MgF_2 -Нawk	0	8,086	284	0,000135
	0,01	8,085	283	0,000135
	0,025	8,085	267	0,000144
	0,05	8,084	329	0,000117
	0,1	8,083	579	0,000066
	0,25	8,084	841	0,000046
	0,5	8,084	808	0,000047
	1	8,085	846	0,000045

Для АМШ-керамики, изготовленной без спекающей добавки, характерный размер D_{OKP} составляет 284 нм и величина ε – 0,000135 отн. ед.

При введении добавки MgF_2 -ИОФ в количестве от 0 до 1 мас. % наблюдается немонотонное увеличение D_{OKP} в диапазоне от 284 до 901 нм, что свидетельствует о возрастании доли крупных кристаллитов в исследуемых образцах, а также снижение ε с 0,000135 до 0,000051 отн. ед. Наименьшее значение D_{OKP} (405 нм) зафиксировано для образца с использованием 0,1 мас. % MgF_2 -ИОФ. Величина ε этого образца равна 0,000108 отн. ед. Наибольшее значение D_{OKP} (901 нм) и наименьшая величина ε (0,000051 отн. ед.) установлены для образца с содержанием 1 мас. % MgF_2 -ИОФ.

Аналогичный эффект демонстрирует добавка MgF_2 -Нawk, повышение её содержания от 0 до 1 мас. % приводит к немонотонному увеличению D_{OKP} в диапазоне от 284 до 846 нм, что свидетельствует о повышении доли крупных

кристаллитов в материалах и варьировании ε в пределах 0,000045 – 0,000144 отн. ед. Наименьшее значение D_{OKP} (267 нм) зафиксировано для состава, содержащего 0,025 мас. % MgF_2 -Hawk. Величина ε этого образца равна 0,000144 отн. ед. Наибольшее значение D_{OKP} (846 нм) и наименьшая величина ε (0,000045 отн. ед.), аналогично случаю со спекающей добавкой MgF_2 -ИОФ, установлены для образца, содержащего 1 мас. % MgF_2 -Hawk.

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются и подтверждают результаты сканирующей электронной микроскопии образцов прозрачной АМШ-керамики, изготовленных с использованием спекающих добавок MgF_2 .

Обобщение экспериментальных результатов, представленных в разделах 3.1, 3.2 и 3.3, посвящённых изучению влияния спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF на уплотнение и структурообразование прозрачной АМШ-керамики при ЭИПС, позволяет заключить, что предельное содержание спекающих добавок B_2O_3 -Hawk и LiF-Aikeshiji в прозрачной АМШ-керамике составляет 0,05 мас. %, а спекающей добавки MgF_2 (MgF_2 -ИОФ, MgF_2 -Hawk) – 0,1 мас. %. Такое содержание обеспечивает повышение $\rho_{отн.}$ и сохранение наномасштабной структуры зёрен. Превышение указанного содержания спекающих добавок ведёт к снижению $\rho_{отн.}$ и росту зёрен за пределы наномасштабного диапазона, что может приводить к ухудшению эксплуатационных характеристик и ограничению области практического применения исследуемого материала.

Выводы по главе 3

Проведенный комплекс исследований позволил сделать следующие выводы:

1. Показано, что ЭИПС исследуемого нанодисперсного порошка $MgAl_2O_4$ обеспечивает формирование объемного прозрачного материала с высокой плотности (до 99,1 %), а применение спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF позволяет повысить $\rho_{отн.}$ керамики на 0,3 – 0,7 %.

2. Проведены комплексные исследования процессов ЭИПС прозрачной АМШ-керамики с применением спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF .

3. Установлено, что введение спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF в прозрачную АМШ-керамику в количестве от 0,01 – 1 мас. % приводит к снижению температуры окончания интенсивной усадки (MgF_2 – до 140 °С, B_2O_3 – до 100 °С, LiF – до 240 °С) при ЭИПС.

4. Определено оптимальное содержание спекающих добавок, обеспечивающее формирование прозрачной АМШ-керамику с повышенной плотностью и наномасштабным размером зёрен:

- Для спекающей добавки B_2O_3 -Hawk – 0,01 мас. %. При таком содержании $\rho_{отн.}$ достигает 99,6 %, $D_{СЭМ}$ составляет 490 нм, $D_{ОКР}$ – 356 нм.

- Для спекающей добавки LiF -Aikeshiji – 0,01 мас. %. При таком содержании $\rho_{отн.}$ достигает 99,6 %, $D_{СЭМ}$ составляет 350 нм, $D_{ОКР}$ – 401 нм.

- Для спекающей добавки MgF_2 -ИОФ – 0,1 мас. %. При таком содержании $\rho_{отн.}$ достигает 99,4 %, $D_{СЭМ}$ составляет 560 нм, $D_{ОКР}$ – 405 нм.

- Для спекающей добавки MgF_2 -Hawk – 0,025 мас. %. При таком содержании $\rho_{отн.}$ достигает 99,8 %, $D_{СЭМ}$ составляет 260 нм, $D_{ОКР}$ – 267 нм.

5. Установлено, что предельным содержанием спекающих добавок B_2O_3 -Hawk и LiF -Aikeshiji в прозрачной АМШ-керамике является 0,05 мас. %, а спекающей добавки MgF_2 (MgF_2 -ИОФ, MgF_2 -Hawk) – является 0,1 мас. %. Такое содержание обеспечивает повышение $\rho_{отн.}$ и сохранение наномасштабной структуры зёрен. Превышение указанного содержания спекающих добавок ведёт к снижению $\rho_{отн.}$ и росту зёрен за пределы наномасштабного диапазона, может приводить к ухудшению эксплуатационных характеристик и ограничению области практического применения исследуемого материала. Предельное содержание спекающей добавки LiF -СХК, предположительно такое же, как и для LiF -Aikeshiji - 0,05 мас. %.

4. ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА ОПТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНОЙ АМШ-КЕРАМИКИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ МЕТОДОМ ЭИПС

В разделе представлены экспериментальные результаты исследований светопропускания, оптической плотности, микротвердости и трещиностойкости прозрачной АМШ-керамики, изготовленной методом ЭИПС. Изучено влияние спекающих добавок (MgF_2 , B_2O_3 и LiF) на оптические и физико-механические свойства.

4.1. Влияние оксида бора

Исследование оптических свойств керамики проводили в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра. Спектры оптического светопропускания в диапазонах длин волн от 200 до 1100 нм и от 1350 до 10000 нм для образцов, изготовленных с применением 0,01 – 1 мас. % спекающей добавки B_2O_3 , а также зависимости T на заданной длине волны от содержания спекающей добавки представлены на рисунке 4.1.

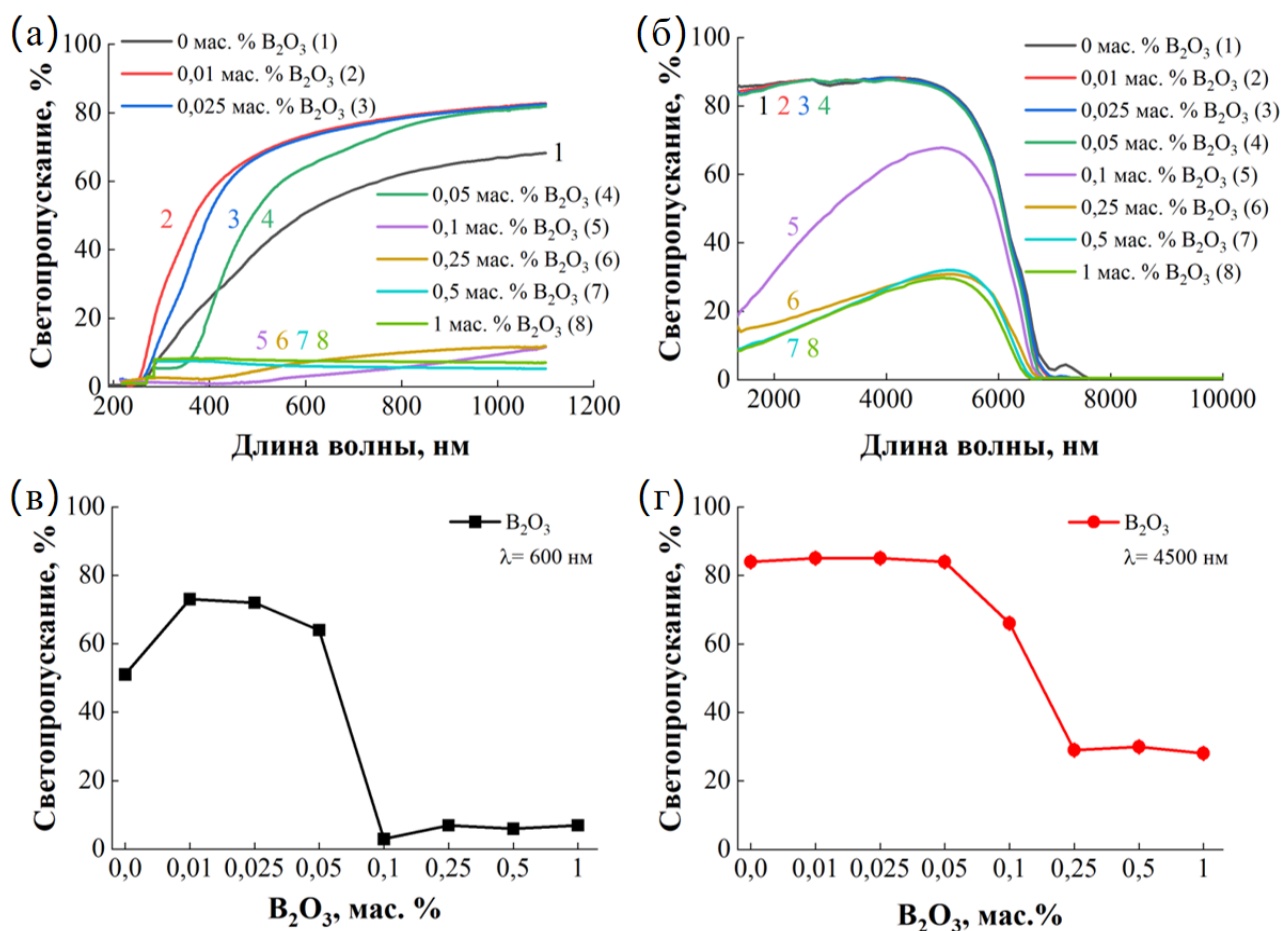


Рисунок 4.1 – Спектры пропускания АМШ-керамики с различным содержанием В₂О₃ в диапазонах длин волн (а) от 200 до 1100 нм и (б) от 1350 до 10000 нм; зависимость светопопускания на (в) $\lambda=600$ нм и (г) $\lambda=4500$ нм от содержания спекающей добавки В₂О₃

Для образцов АМШ-керамик, изготовленных без использования спекающих добавок, характерна приемлемая для данного материала прозрачность в широком диапазоне длин волн. Значение T достигает 26 % в УФ-диапазоне, 51 % в видимой области и 68 % в ИК-области до 1100 нм. Левая (коротковолновая) граница пропускания приходится на 250 нм.

Добавление В₂О₃ в концентрациях от 0,01 до 0,05 мас. % способствует увеличению T в видимом диапазоне до 76 % и в инфракрасной области до 1100 нм – до 83 %. Положение левой границы не изменяется. Увеличение содержания В₂О₃ до 0,1 – 1 мас. % вызывает резкое уменьшение T до значений, не

превышающих 10 %, в исследуемом спектральном диапазоне (от 200 до 1100 нм). Левая (коротковолновая) граница смещается до 280 нм. В группе керамик, полученных с применением данной добавки, наибольшее значение $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ (≈ 73 %) наблюдается при концентрации 0,01 мас. % V_2O_3 , а наименьшее (≈ 3 %) – при концентрации 0,1 мас. % V_2O_3 .

В ИК-области спектра в диапазоне длин волн от 1350 до 10000 нм (рисунок 4.1б) для АМШ-керамики, изготовленной без использования спекающей добавки, характерна достаточно высокая для данного материала прозрачность. Правая граница светопропускания лежит в области 7600 нм.

При введении оксида бора в концентрациях от 0,01 до 0,05 мас. % не оказывает существенного влияния на прозрачность АМШ-керамики в спектральном диапазоне 1350 – 10000 нм. Спектры светопропускания образцов, содержащих V_2O_3 в количестве от 0 до 0,05 мас. %, совпадают (рисунок 4.1б), $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ достигает 85 %. Положение правой границы не изменяется. При повышении содержания спекающей добавки до 0,1 – 1 мас. % регистрируется ухудшение оптических характеристик керамического материала, где значение $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ снижается до 28 – 66 %. Правая (длинноволновая) граница светопропускания смещается до 7500 нм. Наибольшее значение $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ (85 %) демонстрирует образец с содержанием 0,01 мас. % V_2O_3 , а наименьшее – с 1 мас. % V_2O_3 .

Понижение T в изучаемых образцах АМШ-керамики связано с изменением микроструктуры керамики и может быть объясняется уменьшением $\rho_{\text{отн}}$ и увеличением остаточной пористости исследуемых образцов, что согласуется с классификацией Е.С. Лукина [1]. Согласно [1] для получения керамики со T более 10 % в видимой области спектра величина остаточной пористости не должна превышать 1 %.

Таким образом, для улучшения оптических свойств прозрачной АМШ-керамики целесообразно использовать спекающую добавку V_2O_3 в количестве до

0,05 мас. %, которая обеспечивает прирост T в видимой области (на 13 – 22 % на $\lambda = 600$ нм) и сохранение оптических характеристик в ИК-диапазоне (1350 – 10000 нм) без их ухудшения. При превышении указанных концентраций наблюдается практически полная потеря прозрачности в видимой области спектра и снижение T в ИК-диапазоне (1350 – 10000 нм).

На рисунке 4.2 представлены зависимости микротвёрдости и трещиностойкости от содержания спекающей добавки V_2O_5 .

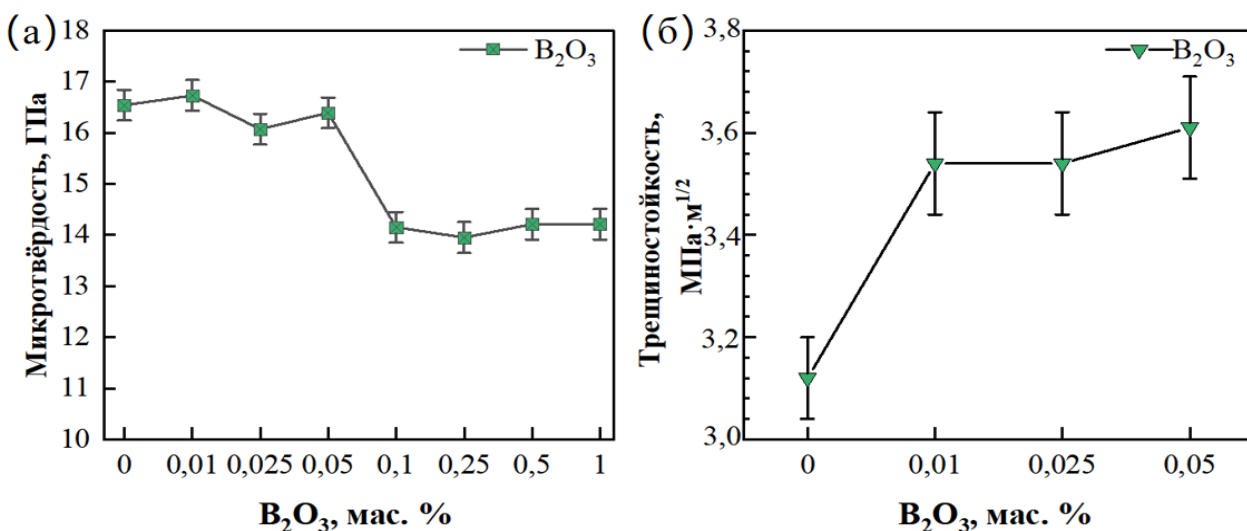


Рисунок 4.2 – Графическая зависимость (а) микротвёрдости и (б) трещиностойкости АМШ-керамик от концентрации добавки V_2O_5

Для АМШ-керамики, изготовленной без использования спекающих добавок, H_V составляет $16,5 \pm 0,3$ ГПа, а $K_{IC} - 3,12 \pm 0,08$ МПа·м^{1/2}. Введение V_2O_5 в количестве от 0,01 до 0,05 мас. % не оказывает статистически значимого влияния на H_V , значений которой немонотонно изменяются в диапазоне от $16,1 \pm 0,3$ до $16,7 \pm 0,3$ ГПа. K_{IC} повышается до $3,61 \pm 0,10$ МПа·м^{1/2}. Увеличение содержания спекающей добавки до 0,1 мас. % приводит к понижению H_V до $14,2 \pm 0,3$ ГПа. Последующее повышение содержания V_2O_5 до 1 мас. % не вызывает статистически значимого изменения H_V , регистрируемое колебание которой остается в пределах доверительного интервала определения данного параметра. Достоверно оценить K_{IC} для образцов с содержанием 0,1 – 1 мас. %

данной добавки, не удалось ввиду их низкой относительной плотности и геометрии распространения трещин, образующихся в процессе индентирования и не соответствующих общепринятой методике [143].

Наблюдаемое понижение H_V для образцов, содержащих V_2O_3 в количестве 0,1 мас. % и более обусловлено значительным ростом зёрен и выходом их размеров за пределы наномасштабного диапазона зёрен [90, 121].

В таблице 4.1 представлены результаты измерения относительной плотности ($\rho_{отн.}$), светопропускания ($T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$), оптической плотности ($\mu_{(\lambda=600 \text{ нм})}$), микротвёрдости (H_V) и трещиностойкости (K_{IC}) прозрачной АМШ-керамики с различным содержанием V_2O_3 .

Таблица 4.1 – Характеристики прозрачной АМШ-керамики с различным содержанием спекающей добавки V_2O_3

Содержание V_2O_3 , мас. %	$\rho_{отн.}$, %	$T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, %	$\mu_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, см^{-1}	$T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$, %	H_V , ГПа	K_{IC} , $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
0	99,1±0,1	51±1	6,8	84±1	16,5±0,3	3,12±0,08
0,01	99,6±0,1	73±1	3,1	85±1	16,7±0,3	3,54±0,10
0,025	99,5±0,1	72±1	3,2	85±1	16,1±0,3	3,54±0,10
0,05	99,2±0,1	64±1	4,4	84±1	16,4±0,3	3,61±0,10
0,1	98,9±0,1	3±1	34,9	66±1	14,2±0,3	-
0,25	98,8±0,1	7±1	26,3	29±1	14,0±0,3	-
0,5	98,7±0,1	6±1	28,1	30±1	14,2±0,3	-
1	98,9±0,1	7±1	25,7	28±1	14,2±0,3	-

Таким образом, введение спекающих добавок V_2O_3 в количестве от 0 до 0,05 мас. % приводит к повышению $\rho_{отн.}$, T и K_{IC} и не оказывает негативного влияния на H_V . Повышение содержания V_2O_3 до 0,1 – 1 мас. % приводит к понижению указанных величин.

С точки зрения практического применения разрабатываемого материала, оптимальным сочетанием оптических и механических свойств ($T_{(\lambda=600 \text{ нм})}=73$ %, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}=85$ %, $H_V=16,7$ ГПа, $K_{IC}=3,54$ $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) обладает образец с содержанием оксида бора 0,01 мас. %

Обобщая экспериментальные результаты, представленные в разделах 3.1 и 4.1 можно заключить, что оптимальное содержание спекающей добавки В₂О₃-Нawк в АМШ-керамике составляет 0,01 мас. %. При таком содержании $\rho_{отн.}$ достигает 99,6 %, $D_{СЭМ}$ составляет 490 нм, $D_{ОКР}$ – 356 нм, T на $\lambda = 600$ нм – 73 % и на $\lambda = 4500$ нм – 85 % при толщине 1 мм, H_V – 16,7 ГПа, K_{IC} – 3,54 МПа·м^{1/2}.

4.2. Влияние фторида лития

Спектры оптического светопропускания АМШ-керамики, изготовленной с применением спекающей добавки LiF в количестве от 0 до 1 мас. %, в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм и от 1350 до 10000 нм, а также зависимость T на заданной длине волны от содержания LiF представлены на рисунке 4.3.

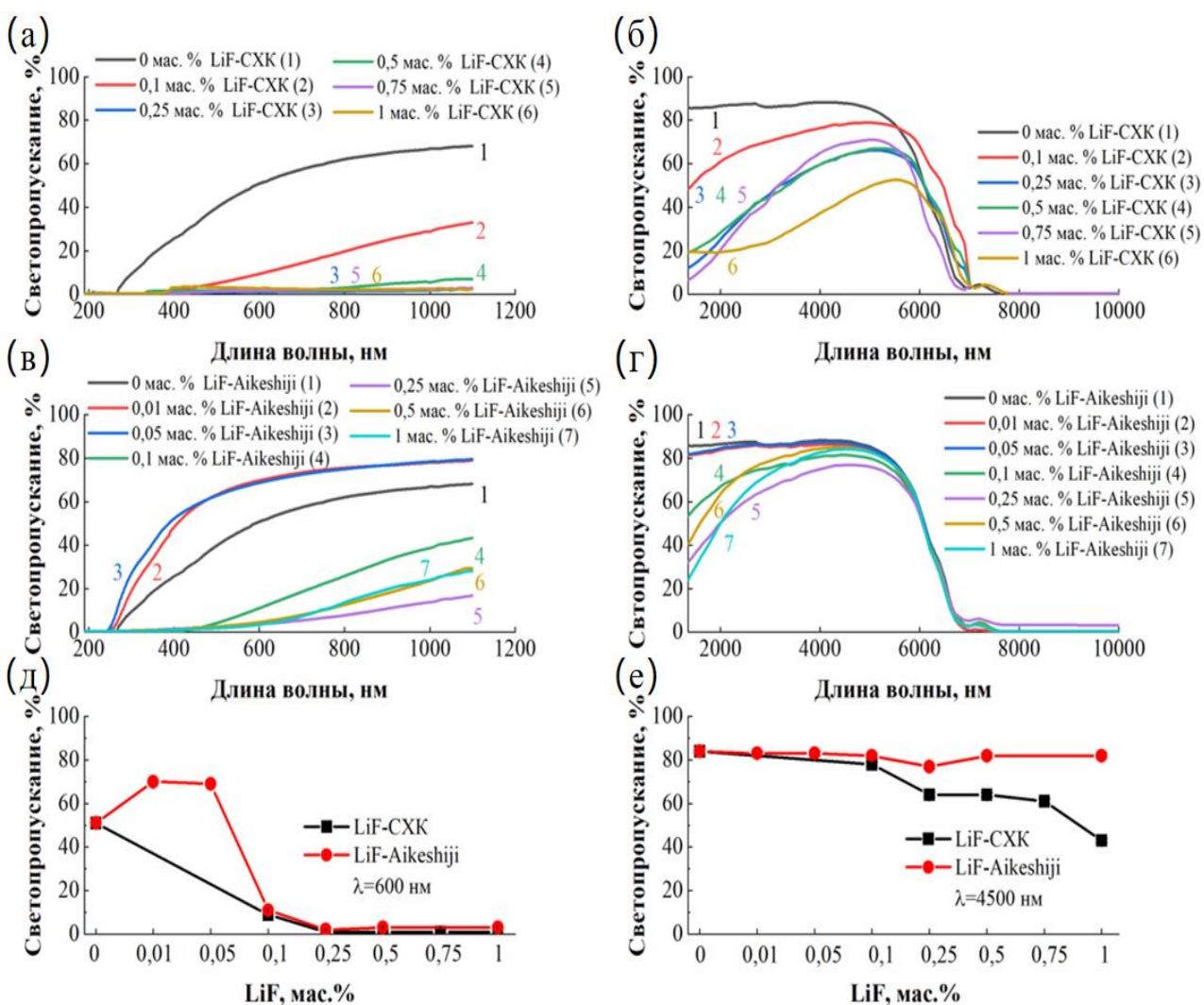


Рисунок 4.3 – Спектры светопропускания АМШ керамики с различным содержанием спекающих добавок: (а) LiF-CXK в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм, (б) LiF-CXK в диапазоне длин волн от 1350 до 10000 нм, (в) LiF-Aikeshiji в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм, (г) LiF-Aikeshiji в диапазоне длин волн от 1350 до 10000 нм; зависимость светопропускания на (д) $\lambda=600$ нм и (е) $\lambda=4500$ нм от содержания спекающих добавок LiF

АМШ-керамики, полученные без применения спекающих добавок, обладают приемлемой для данного материала прозрачностью в широком спектральном диапазоне. Значение T достигает 26 % в УФ-области, 51 % в видимой области, 68 % в ИК-области до 1100 нм и 84 % в ИК области от 1350 до

10000 нм. Левая (коротковолновая) граница пропускания приходится на 250 нм, правая (длинноволновая) граница – на 7600 нм.

При введении LiF-СХК в количестве 0,1 мас. % (рисунок 4.3а) наблюдается значительное снижение T : до 2 % в УФ-области, до 14 % в видимой области и до 32 % в ИК-диапазоне до 1100 нм. В ИК-области в диапазоне длин волн от 1350 до 8000 нм (рисунок 4.3б) T достигает 78 %. Наибольшее значение T наблюдается на $\lambda = 4500$ нм.

Повышение содержания LiF-СХК от 0,1 до 1 мас. % приводит практически к полной потере пропускания керамики в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм. В ИК-области в диапазоне длин волн от 1350 до 10000 нм понижается T до 43 %. Низкое пропускание образцов обусловлено повышенной остаточной пористостью, ликвидация которой позволит повысить качество керамики и улучшить её оптические характеристики, что подробно обсуждается в работе [121]. Положение коротковолновой границы светопропускания смещается в область 280 нм, а длинноволновой границы – не изменяется.

Влияние относительно малых содержаний фторида лития в количестве до 0,1 мас. % рассмотрим на примере спекающей добавки LiF-Aikeshiji (рисунок 4.3в, г), введение которой в количестве от 0,01 до 0,05 мас. % приводит к повышению T : до 52 % в УФ-области, до 73 % в видимой области, до 80 % в ИК-области до 1100 нм и до 83 % в ИК-области до 10000 нм. Смещение коротковолновой и длинноволновой границ светопропускания не зафиксировано.

Наблюдаемый рост T в анализируемых спектральных интервалах объясняется действием фторида лития и обусловлен увеличением плотности и минимизацией углеродного загрязнения АМШ-керамики [6, 116].

При повышении содержания LiF-Aikeshiji от 0,1 до 1 мас. % наблюдается тот же эффект, что и для добавки LiF-СХК. Зафиксировано снижение T : до 1 % в УФ-области, до 5 % в видимой области и до 17 % в ИК-диапазоне до 1100 нм. В ИК-области в диапазоне длин волн от 1350 до 8000 нм (рисунок 4.3г) T достигает

77 %. Наибольшее значение T наблюдается на $\lambda = 4500$ нм. Коротковолновая граница пропускания перемещается в диапазон 400 – 450 нм, а длинноволновая – не изменяется.

В серии АМШ-керамики, полученной с использованием спекающих добавок LiF, наибольшее значение T (≈ 70 % на $\lambda = 600$ нм, ≈ 83 % на $\lambda = 4500$ нм) характерно для состава, содержащего 0,01 мас. % LiF-Aikeshiji. Наименьшее значение T установлено для двух составов, содержащих спекающие добавки: 1 мас. % LiF-CXK (≈ 1 % на $\lambda = 600$ нм, ≈ 43 % на $\lambda = 4500$ нм) и 0,25 мас. % LiF-Aikeshiji (≈ 2 % на $\lambda = 600$ нм, ≈ 77 % на $\lambda = 4500$ нм).

Уменьшение T в изучаемых образцах АМШ-керамики обусловлено возрастанием остаточной пористости материалов и снижением $\rho_{отн.}$, измеренные значения которой согласуются с классификацией Е.С. Лукина [1].

Таким образом, для улучшения оптических свойств прозрачной АМШ-керамики целесообразно использовать спекающую добавку LiF-Aikeshiji в количестве до 0,05 мас. %, которая обеспечивает прирост T в видимой области (на 18 – 19 % на $\lambda = 600$ нм) и сохранение оптических характеристик в ИК-диапазоне (1350 – 10000 нм). Превышение указанного содержания вызывает практически полную потерю светопропускания в видимой области спектра и понижение светопропускания в ИК-области (1350 – 10000 нм).

На рисунке 4.4 представлены зависимости микротвердости и трещиностойкости от содержания спекающих добавок LiF-CXK и LiF-Aikeshiji.

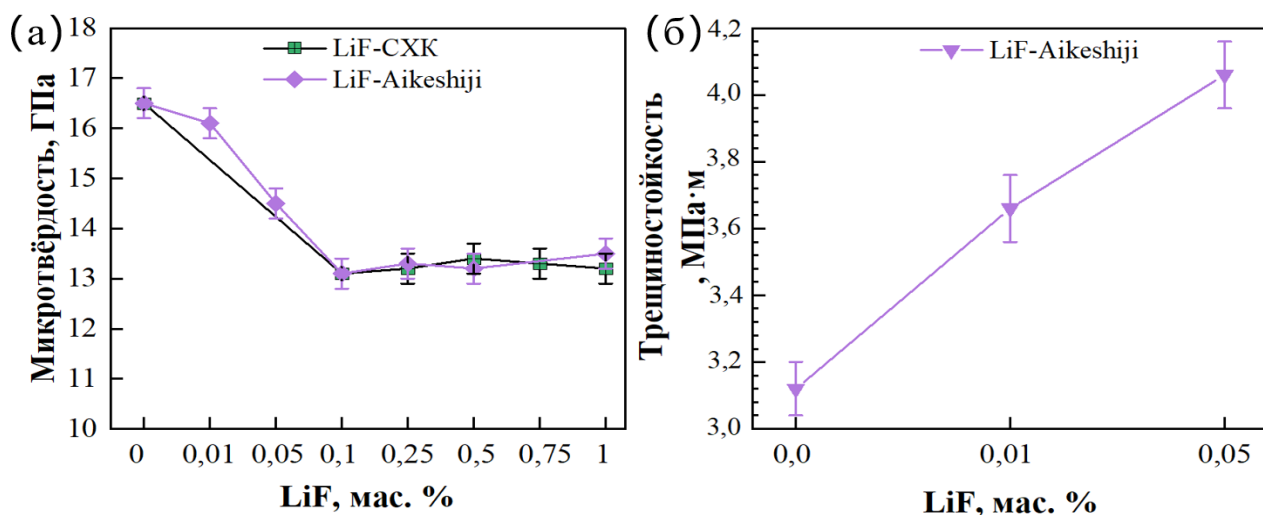


Рисунок 4.4 – Графическая зависимость (а) микротвёрдости и (б) трещиностойкости АМШ-керамики от содержания спекающих добавок LiF-CXK и LiF-Aikeshiji

Для АМШ-керамики, изготовленной без использования спекающих добавок, H_V составляет $16,5 \pm 0,3$ ГПа и $K_{IC} - 3,12 \pm 0,08$ МПа·м^{1/2}. При введении спекающей добавки LiF-CXK в количестве 0,1 мас. % наблюдается понижение H_V до $13,1 \pm 0,3$ ГПа. Дальнейшее увеличение содержания LiF-CXK до 1 мас. % не оказывает статистически значимого влияния на H_V : изменение ее значений не превышает предел доверительного интервала определения этой величины. Достоверная оценка K_{IC} образцов, содержащих 0,1 – 1 мас. % затруднительна. Образцы обладают относительно высокой пористостью, а количество и геометрия распространения трещин, образующихся из вершин отпечатков, не соответствуют общепринятой методике [143], что не позволяет достоверно оценить K_{IC} .

Введение спекающей добавки LiF-Aikeshiji в количестве 0,01 мас. % не вызывает статистически значимых изменений H_V , значение которой варьируются в диапазоне от $16,5 \pm 0,3$ до $16,1 \pm 0,3$ ГПа. K_{IC} возрастает до $3,66 \pm 0,10$ МПа·м^{1/2}. Увеличение содержания LiF-Aikeshiji до 0,05 мас. % приводит к понижению H_V до $14,5 \pm 0,3$ ГПа вместе с тем наблюдается повышение K_{IC} до $4,06 \pm 0,10$ МПа·м^{1/2}. При содержании LiF-Aikeshiji в количестве от 0,1 до 1 мас. % наблюдается

картина, аналогичная LiF-СХК, H_V снижается до 13,1 – 13,5±0,3 ГПа, а достоверная оценка их K_{IC} становится затруднительна.

Наблюдаемое понижение H_V для образцов, содержащих LiF в количестве 0,1 мас. % и более, обусловлено значительным повышением остаточной пористости, ростом зёрен и выходом их размеров за пределы наномасштабного диапазона [90, 121].

В таблице 4.2 представлены результаты измерения $\rho_{отн.}$, $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$, $\mu_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, H_V и K_{IC} прозрачной АМШ-керамики с различным содержанием спекающих добавок LiF-СХК и LiF-Aikeshiji.

Таблица 4.2 – Характеристики прозрачной АМШ-керамики с различным содержанием спекающих добавок LiF-СХК и LiF-Aikeshiji

Добавка	Содержание LiF, мас. %	$\rho_{отн.}$, %	$T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, %	$\mu_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, см^{-1}	$T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$, %	H_V , ГПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
LiF-СХК	0	99,1±0,1	51±1	6,8	84±1	16,5±0,3	3,12±0,08
	0,1	98,5±0,1	9±1	23,7	78±1	13,1±0,3	-
	0,25	98,2±0,1	1±1	44,0	64±1	13,2±0,3	-
	0,5	98,3±0,1	1±1	39,7	64±1	13,4±0,3	-
	0,75	98,1±0,1	1±1	40,4	61±1	13,3±0,3	-
	1	97,8±0,1	1±1	39,1	43±1	13,2±0,3	-
LiF-Aikeshiji	0	99,1±0,1	51±1	6,8	84±1	16,5±0,3	3,12±0,08
	0,01	99,6±0,1	70±1	3,6	83±1	16,1±0,3	3,66±0,10
	0,05	99,4±0,1	69±1	3,7	83±1	14,5±0,3	4,06±0,10
	0,1	98,8±0,1	11±1	21,9	82±1	13,1±0,3	-
	0,25	98,5±0,1	2±1	33,1	77±1	13,3±0,3	-
	0,5	98,4±0,1	3±1	30,7	82±1	13,2±0,3	-
	1	98,2±0,1	3±1	33,5	82±1	13,5±0,3	-

Таким образом введение спекающих добавок LiF-Aikeshiji в количестве от 0,01 и 0,05 мас. % приводит к повышению $\rho_{отн.}$, T и K_{IC} . Введение спекающих добавок LiF-СХК и LiF-Aikeshiji в количестве от 0,1 до 1 мас. % приводит к понижению $\rho_{отн.}$, T и H_V .

С точки зрения практического применения разрабатываемого материала, оптимальным сочетанием оптических и механических свойств ($T_{(\lambda=600 \text{ нм})}=70\%$,

$T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}=83 \%$, $H_V=16,1$ ГПа, $K_{IC}=3,66$ МПа·м^{1/2}) обладает образец, содержащий 0,01 мас. % LiF-Aikeshiji.

Для повышения K_{IC} (до 4,06 МПа·м^{1/2}), сохранения T ($T_{(\lambda=600 \text{ нм})}=69 \%$, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}=83 \%$) и H_V (14,5 ГПа) на приемлемом уровне целесообразно использовать спекающую добавку LiF-Aikeshiji в количестве 0,05 мас. %.

Обобщая экспериментальные результаты, представленные в разделах 3.2 и 4.2 можно заключить, что оптимальное содержание фторида лития в АМШ-керамике, на примере спекающей добавки LiF-Aikeshiji, составляет 0,01 мас. %. При таком содержании $\rho_{\text{отн.}}$ достигает 99,6 %, $D_{СЭМ}$ составляет 350 нм, $D_{ОКР}$ – 401 нм, T на $\lambda =600$ нм – 70 % и на $\lambda =4500$ нм – 83 % при толщине 1 мм, H_V – 16,1 ГПа, K_{IC} – 3,66 МПа·м^{1/2}.

4.3. Влияние фторида магния

Спектры оптического светопропускания АМШ-керамики, изготовленной с применением спекающей добавки MgF₂ в количестве от 0 до 1 мас. %, в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм и от 1350 до 10000 нм, а также зависимость T на заданной длине волны от содержания MgF₂ представлены на рисунке 4.5.

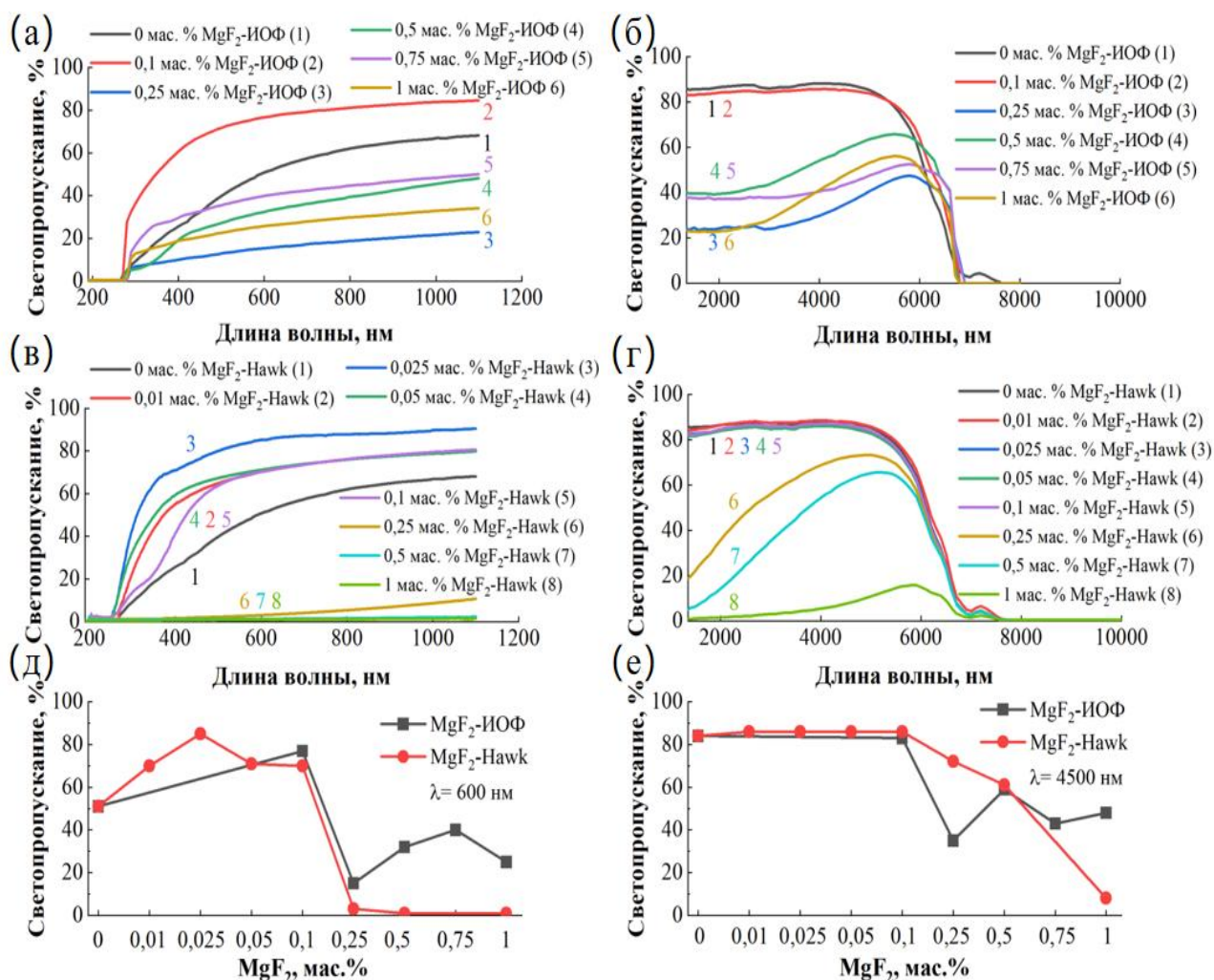


Рисунок 4.5 – Спектры светопропускания АМШ керамики с различным содержанием спекающих добавок: (а) MgF₂-ИОФ в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм, (б) MgF₂-ИОФ в диапазоне длин волн от 1350 до 10000 нм, (в) MgF₂-Hawk в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм, (г) MgF₂-Hawk в диапазоне длин волн от 1350 до 10000 нм; зависимость светопропускания на (д) λ=600 нм и (е) λ=4500 нм от содержания спекающих добавок MgF₂

АМШ-керамики, полученные без применения спекающих добавок, обладают приемлемой для данного материала прозрачностью в широком диапазоне длин волн. Значение T достигает 26 % в УФ-области, 51 % в видимой области, 68 % в ИК-области до 1100 нм и 84 % в ИК области от 1350 до 10000 нм.

Левая, коротковолновая граница светопропускания локализована в интервале 250 нм; правая, длинноволновая граница – в интервале 7600 нм.

Применение 0,1 мас. % MgF_2 -ИОФ (рисунок 4.5а) в АМШ-керамике способствует возрастанию T : до 61 % в УФ-области, до 77 % в видимой области, до 85 % в ИК-диапазоне (от 700 до 10000 нм). Наибольшее значение T в инфракрасной области достигается на $\lambda = 4500$ нм. Положение коротковолновой границы светопропускания сохраняется неизменным, тогда как длинноволновая граница смещается до 6790 нм.

При превышении содержания MgF_2 -ИОФ выше 0,1 мас. % происходит снижение T : до 10 % в ультрафиолетовой области, до 17 % в видимой области, до 22 % на $\lambda = 1100$ нм и до 35 % на $\lambda = 4500$ нм. Наблюдается смещение коротковолновой границы до 270 – 280 нм, а длинноволновой границы – до 6770 – 6860 нм. Отметим, что T нелинейно изменяется в зависимости от содержания MgF_2 -ИОФ. Это, по-видимому, обусловлено особенностями микроструктуры и остаточной пористостью образцов [150].

Влияние относительно малых содержаний фторида магния в количестве до 0,1 мас. % рассмотрим на примере спекающей добавки MgF_2 -Нawк (рисунок 4.5в, г), введение которой в количестве от 0,01 до 0,1 мас. % приводит к повышению T : до 71 % в УФ-области, до 85 % в видимой области, до 86 % в ИК-области на $\lambda = 1100$ нм и до 86 % в ИК-области на $\lambda = 4500$ нм. Положение коротковолновой и длинноволновой границ светопропускания не изменяется.

Увеличение T в исследуемых спектральных диапазонах, обусловлено действием фторида магния и связано с повышением плотности и минимизацией углеродного загрязнения АМШ-керамики [6, 113].

При введении MgF_2 -Нawк в концентрации свыше 0,1 мас. % фиксируется аналогичный эффект, как и при использовании добавки MgF_2 -ИОФ в количестве от 0,25 до 1 мас. %. Регистрируется уменьшение T : до 1 % в УФ-области, до 1 % в видимой области, до 2 % в ИК-диапазоне на $\lambda = 1100$ нм и до 8 % в ИК-области

на $\lambda = 4500$ нм. Положение коротковолновой границы пропускания смещается в область 280 нм, а длинноволновой – не изменяется.

Снижение T исследуемых образцов АМШ-керамики вызвано увеличением остаточной пористости исследуемых образцов и понижением $\rho_{отн.}$, измеренные значения которой согласуются с классификацией Е.С. Лукина [1].

Среди исследованной АМШ-керамики, полученной с применением спекающих добавок MgF_2 , наибольшее значение T (≈ 85 % на $\lambda = 600$ нм, ≈ 86 % на $\lambda = 4500$ нм) наблюдается в образцах, содержащих 0,025 мас. % MgF_2 -Нawk. Наименьшие значения T установлены для двух составов, содержащих спекающие добавки: 0,25 мас. % MgF_2 -ИОФ (≈ 15 % на $\lambda = 600$ нм, ≈ 35 % на $\lambda = 4500$ нм) и 1 мас. % MgF_2 -Нawk (≈ 1 % на $\lambda = 600$ нм, ≈ 8 % на $\lambda = 4500$ нм).

Таким образом, для улучшения оптических свойств прозрачной АМШ-керамики возможно использовать спекающие добавки MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Нawk в количестве до 0,1 мас. %, которая способствует повышению T в видимой области и не ухудшает T в ИК-диапазоне (от 1350 до 10000 нм). При превышении указанного содержания MgF_2 значение T снижается.

Зависимости микротвердости и трещиностойкости от содержания спекающих добавок MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Нawk представлены на рисунке 4.6.

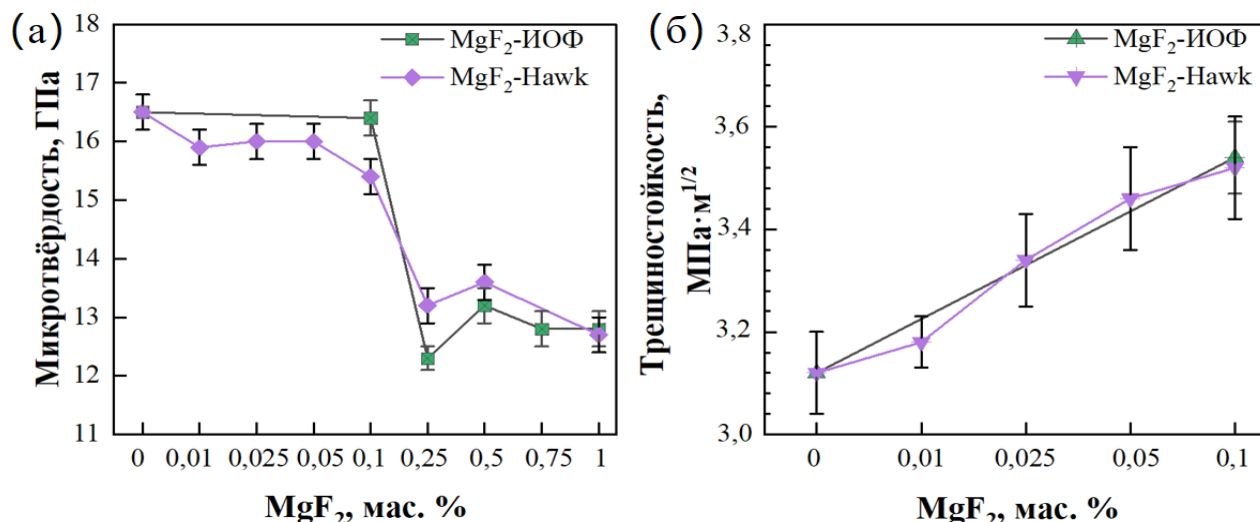


Рисунок 4.6 – Графическая зависимость (а) микротвёрдости и (б) трещиностойкости АМШ-керамики от содержания спекающих добавок MgF₂-ИОФ и MgF₂-Hawk

Из рисунка 4.6 видно, что введение спекающей добавки MgF₂-ИОФ в количестве 0,1 мас. % не оказывает статистически значимого влияния на H_V . K_{IC} увеличивается до 3,54 МПа·м^{1/2}. Повышение содержания спекающей добавки от 0,25 до 1 мас. % приводит к уменьшению H_V до 12,3 – 13,2±0,3 ГПа.

Введение спекающей добавки MgF₂-Hawk в количестве от 0,01 до 0,1 мас. % приводит к уменьшению H_V до 15,4±0,3 ГПа и увеличению K_{IC} до 3,52 МПа·м^{1/2}. Повышение содержания MgF₂-Hawk от 0,25 до 1 мас. % приводит к уменьшению H_V до 12,7 – 13,6±0,3 ГПа.

Достоверная оценка K_{IC} образцов, содержащих спекающие добавки MgF₂-ИОФ и MgF₂-Hawk в количестве от 0,25 до 1 мас. % затруднительна по описанным ранее причинам (подразделы 4.1, 4.2), а наблюдаемое понижение H_V для образцов, содержащих MgF₂ в количестве свыше 0,1 мас. %, также как и при использовании спекающих добавок LiF и В₂О₃, обусловлено повышением остаточной пористости, ростом зёрен и выходом их размеров за пределы наномасштабного диапазона [90, 121].

В таблице 4.3 представлены результаты измерения $\rho_{отн.}$, $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$, $\mu_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, H_V и K_{IC} прозрачной АМШ-керамики с различным содержанием спекающих добавок MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Hawk.

Таблица 4.3 – Характеристики АМШ-керамики с различным содержанием спекающих добавок MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Hawk

Добавка	Содержание MgF_2 , мас. %	$\rho_{отн.}$, %	$T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, %	$\mu_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, см^{-1}	$T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$, %	H_V , ГПа	K_{IC} , $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
MgF_2 -ИОФ	0	99,1±0,1	51±1	6,8	84±1	16,5±0,3	3,12±0,08
	0,1	99,4±0,1	77±1	2,7	83±1	16,4±0,3	3,54±0,07
	0,25	98,7±0,1	15±1	18,7	35±1	12,3±0,2	-
	0,5	98,6±0,1	32±1	11,3	59±1	13,2±0,3	-
	0,75	98,4±0,1	40±1	9,2	43±1	12,8±0,3	-
	1	98,3±0,1	25±1	13,6	48±1	12,8±0,3	-
MgF_2 -Hawk	0	99,1±0,1	51±1	6,8	84±1	16,5±0,3	3,12±0,08
	0,01	99,7±0,1	70±1	3,5	86±1	15,9±0,3	3,18±0,05
	0,025	99,8±0,1	85±1	1,6	86±1	16,0±0,3	3,34±0,09
	0,05	99,3±0,1	71±1	3,4	86±1	16,0±0,3	3,46±0,10
	0,1	99,4±0,1	70±1	3,5	86±1	15,4±0,3	3,52±0,10
	0,25	98,9±0,1	3±1	34,9	72±1	13,2±0,3	-
	0,5	98,6±0,1	1±1	43,2	61±1	13,6±0,3	-
	1,0	98,5±0,1	1±1	46,5	8±1	12,7±0,3	-

Таким образом, введение спекающих добавок MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Hawk в количестве от 0,01 до 0,1 мас. % приводит к повышению $\rho_{отн.}$, T и K_{IC} . Введение спекающих добавок в количестве свыше 0,1 мас. % приводит к понижению указанных характеристик.

С точки зрения практического применения разрабатываемого материала, оптимальным сочетанием оптических и механических свойств ($T_{(\lambda=600 \text{ нм})}=85\%$, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}=86\%$, $H_V=16,0$ ГПа, $K_{IC}=3,34$ $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) обладает образец, содержащий 0,025 мас. % MgF_2 -Hawk.

Для повышения K_{IC} (3,52 – 3,54 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) и сохранения T и H_V на приемлемом уровне возможно использовать спекающие добавки MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Hawk в количестве 0,1 мас. %.

Обобщая экспериментальные результаты, представленные в разделах 3.3 и 4.3 можно заключить, что оптимальное содержание фторида магния в АМШ-керамике, на примере спекающей добавки MgF_2 -Нawk, составляет 0,025 мас. %. При таком содержании $\rho_{отн.}$ достигает 99,8 %, $D_{СЭМ}$ составляет 260 нм, $D_{ОКР}$ – 267 нм, T на $\lambda = 600$ нм – 85 % и на $\lambda = 4500$ нм – 86 % при толщине 1 мм, H_V – 16,0 ГПа, K_{IC} – 3,34 МПа·м^{1/2}.

4.4. Сравнение свойств разработанной прозрачной керамики с мировыми аналогами

Обобщенные данные о характеристиках (средний размер зёрен (d_{cp}), микротвердость (H_V), трещиностойкость (K_{IC}), светопропускание на $\lambda = 600$ нм ($T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$)) прозрачной АМШ-керамики, полученной независимыми научными группами представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Характеристики прозрачной АМШ-керамики, полученной независимыми научными группами

Источник	Добавка	Метод	d_{cp} , мкм	H_V , ГПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	$T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$, %	Толщина, мм
Диссертационная работа	-	ЭИПС	0,24	16,5	3,12	51	1
[2]	-	ЭИПС	0,36	15,3	2,8	67	1
[105]	-	ЭИПС	0,94	17,2	3,4	74	1
[148]	-	ЭИПС	2,51	15,3	2,8	48	1
Диссертационная работа	В₂О₃	ЭИПС	0,49	16,7	3,54	73	1
[7]		ГИП	2–4	-	-	≈82	1
[146]		ЭИПС	>10	-	-	≈65	1

Источник	Добавка	Метод	d_{cp} , мкм	H_V , ГПа	K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	$T_{(\lambda=600\text{ нм})}$, %	Толщина , мм
Диссертационная работа	LiF	ЭИПС	0,35	16,1	3,66	70	1
[4]		ЭИПС	5,52	-	-	70	1
[124]		ЭИПС	2–5	-	-	80	-
[152]		ЭИПС	2–10			50	2
[122]		ГП	30	13,7	1,1	≈65	3
Диссертационная работа		MgF ₂	ЭИПС	0,26	16,0	3,34	85
[6]	ГП		-	-	-	≈65	3
[113]	ГИП		46	-	-	≈50	3

Авторам работ [2, 105, 148] удалось получить прозрачную АМШ-керамику методом ЭИПС без использования спекающих добавок со следующими характеристиками: T на $\lambda = 600$ нм от 48 до 74 % при толщине 1 мм, H_V – 15,3 – 17,2 ГПа, K_{IC} – 2,8 – 3,4 МПа·м^{1/2}, d_{cp} – от 360 нм до 2,51 мкм. АМШ-керамика, изготовленная в рамках диссертационной работы, обладает сопоставимыми характеристиками или несколько уступает. Об изготовлении методом ЭИПС прозрачной АМШ-керамики с использованием спекающей добавки В₂О₃ (T на $\lambda = 600$ нм составляет 65 %, d_{cp} – более 10 мкм) сообщают в работе [146]. АМШ-керамика аналогичного состава, изготовленная в рамках диссертационной работы, демонстрирует лучшие характеристики (T на $\lambda = 600$ нм составляет 73 %, d_{cp} – более 490 нм), тем не менее уступает керамическому материалу, синтезированному методом ГИП, для которого T достигает 82 % на $\lambda = 600$ нм при толщине 1 мм [7]. АМШ-керамика, полученная в рамках диссертационного исследования с применением спекающих добавок LiF, характеризуется меньшим d_{cp} и T , сопоставимым или несколько уступающими аналогичным керамикам, изготовленными независимыми научными группами [4, 124, 152] с применением

методов ЭИПС или ГП. Об изготовлении прозрачной АМШ-керамика с использованием спекающей добавки MgF_2 методами ГП и ГИП сообщается в работах [6, 113]. Образцы аналогичного состава, изготовленные методом ЭИПС, обладают большим T и меньшим d_{cp} .

Таким образом, был разработан состав, позволяющий изготовить прозрачную АМШ-керамику с повышенными оптическими свойствами и наномасштабным размером зёрен. Спекающая добавка MgF_2 была впервые использована для изготовления прозрачной АМШ-керамики методом ЭИПС.

Выводы по главе 4

Представленные в рамках данной главы экспериментальные результаты подтверждают высокую эффективность применения спекающих добавок MgF_2 , V_2O_3 и LiF в малых количествах для ЭИПС прозрачной керамики с наномасштабным размером зёрен, высокими оптическими и хорошими физико-механическими свойствами. На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Впервые была использована спекающая добавка MgF_2 для изготовления прозрачной АМШ-керамики методом ЭИПС.
2. Введение спекающей добавки V_2O_3 в количестве до 0,05 мас. % способствует повышению $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ на 13 – 22 % при толщине 1 мм, увеличению K_{IC} на 0,42 – 0,49 МПа·м^{1/2}, сохранению H_V на уровне прозрачной АМШ-керамики, изготовленной без спекающей добавки.
3. Введение спекающей добавки LiF -Aikeshiji в количестве до 0,05 мас. % способствует повышению $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ на 18 – 19 % при толщине 1 мм, увеличению K_{IC} на 0,54 – 0,94 МПа·м^{1/2}, сохранению H_V на уровне прозрачной АМШ-керамики, изготовленной без спекающей добавки.
4. Введение спекающих добавок MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Нawk в количестве до 0,1 мас. % способствует повышению $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ на 19 – 34 % при толщине 1 мм,

увеличению K_{IC} на $0,06 - 0,42 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, сохранению H_V на уровне прозрачной АМШ-керамики, изготовленной без спекающей добавки.

5. Оптимальные составы спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF обеспечивающие оптимальное сочетание оптических и физико-механических характеристик следующие:

- Для нанодispersного порошка B_2O_3 -Hawk – 0,01 мас. %. При таком содержании спекающей добавки $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ составляет 73 %, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ – 85 % при толщине 1 мм, H_V – 16,7 ГПа, K_{IC} – 3,54 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.
- Для микродispersного порошка LiF -Aikeshiji – 0,01 мас. %. При таком содержании спекающей добавки $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ составляет 70 %, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ – 83 % при толщине 1 мм, H_V – 16,1 ГПа, K_{IC} – 3,66 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.
- Для нанодispersного порошка MgF_2 -ИОФ – 0,1 мас. %. При таком содержании спекающей добавки $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ составляет 77 %, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ – 83 % при толщине 1 мм, H_V – 16,4 ГПа, K_{IC} – 3,54 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.
- Для нанодispersного порошка MgF_2 -Hawk – 0,025 мас. %. При таком содержании спекающей добавки $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ составляет 85 %, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ – 86 % при толщине 1 мм, H_V – 16 ГПа, K_{IC} – 3,34 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе были исследованы составы для изготовления оптически прозрачной керамики на основе нанопорошков АМШ методом ЭИПС, оптимизировано содержание спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF . Исследованы процессы уплотнения и формирования структуры оптически прозрачной АМШ-керамики. Установлена количественная взаимосвязь между микроструктурой, оптическими, физико-механическими характеристиками и содержанием спекающих добавок в прозрачной керамике. Определены составы спекающих добавок, обеспечивающие формирование прозрачного материала с улучшенными оптическими, физико-механическими свойствами и плотностью, близкой к теоретической.

Полученная прозрачная АМШ-керамика может быть рекомендована к использованию в различных областях науки и техники, например, в аэрокосмической, автомобильной - в качестве ударнопрочных иллюминаторов и стекол.

Спекающая добавка MgF_2 впервые применена для изготовления прозрачной АМШ-керамика методом ЭИПС. Применение указанной спекающей добавки позволило получить керамику с улучшенными оптическими и физико-механическими свойствами, превосходящими известные аналоги.

Введение спекающих добавок B_2O_3 , LiF в количестве до 0,05 мас. % и MgF_2 в количестве до 0,1 мас. % в прозрачную АМШ-керамику позволяет сохранить H_V на конкурентоспособном уровне, $D_{СЭМ}$ в нанометровом диапазоне, повысить оптические характеристики и K_{IC} (ударную вязкость).

В результате работы сделаны следующие основные выводы:

1. Показано, что ЭИПС нанопорошка $MgAl_2O_4$ обеспечивает формирование объемного прозрачного материала с высокой плотностью (до 99,1 %), а применение спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF позволяет повысить $\rho_{отн.}$ керамики на 0,3 – 0,7 %.

2. Показана эффективность применения спекающих добавок в виде нано- и микро-дисперсных порошков MgF_2 , B_2O_3 и LiF в процессах ЭИПС оптически прозрачной АМШ-керамики.

3. Установлено, что введение спекающих добавок MgF_2 , B_2O_3 и LiF в прозрачную АМШ-керамику в количестве от 0,01 до 1 мас. % приводит к снижению температуры окончания интенсивной усадки в процессе ЭИПС: в случае с MgF_2 – до 140 °С, в случае с B_2O_3 – до 100 °С, в случае с LiF – до 240 °С.

4. Определено оптимальное содержание спекающих добавок, обеспечивающее формирование оптически прозрачной наноструктурированной АМШ-керамики с повышенной плотностью и наномасштабным размером зёрен:

- для спекающей добавки B_2O_3 -Hawk – 0,01 мас. %. При таком содержании $\rho_{отн.}$ достигает 99,6 %, $D_{СЭМ}$ составляет 490 нм, $D_{ОКР}$ – 356 нм.
- для спекающей добавки LiF -Aikeshiji – 0,01 мас. %. При таком содержании $\rho_{отн.}$ достигает 99,6 %, $D_{СЭМ}$ составляет 350 нм, $D_{ОКР}$ – 401 нм.
- для спекающей добавки MgF_2 -ИОФ – 0,1 мас. %. При таком содержании $\rho_{отн.}$ достигает 99,4 %, $D_{СЭМ}$ составляет 560 нм, $D_{ОКР}$ – 405 нм.
- для спекающей добавки MgF_2 -Hawk – 0,025 мас. %. При таком содержании $\rho_{отн.}$ достигает 99,8 %, $D_{СЭМ}$ составляет 260 нм, $D_{ОКР}$ – 267 нм.

5. Установлено, что предельным содержанием спекающих добавок B_2O_3 -Hawk и LiF -Aikeshiji в прозрачной АМШ-керамике является 0,05 мас. %, а спекающих добавок и MgF_2 (MgF_2 -ИОФ, MgF_2 -Hawk) – 0,1 мас. %. Такое содержание позволяет повысить $\rho_{отн.}$ и сохранить наномасштабную структуру зёрен. При превышении указанного содержания спекающих добавок наблюдается понижение $\rho_{отн.}$ и рост зёрен выше наномасштабного диапазона, что может оказывать негативное влияние на эксплуатационные характеристики и ограничивает область практического применения исследуемой керамики. Предельное содержание спекающей добавки LiF -СХК предположительно такое

же, как и для LiF-Aikeshiji - 0,05 мас. %.

6. Введение спекающей добавки V_2O_3 в количестве до 0,05 мас. % повышает $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ на 13 – 22 % при толщине 1 мм; увеличивает K_{IC} на 0,42 – 0,49 МПа·м^{1/2}; H_V соответствует уровню для прозрачной АМШ-керамики, изготовленной без спекающей добавки.

7. Введение спекающей добавки LiF-Aikeshij в количестве до 0,05 мас. % повышает $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ на 18 – 19 % при толщине 1 мм; увеличивает K_{IC} на 0,54 – 0,94 МПа·м^{1/2}; H_V соответствует уровню прозрачной АМШ-керамики, изготовленной без спекающей добавки.

8. Введение спекающих добавок MgF_2 -ИОФ и MgF_2 -Нawк в количестве до 0,1 мас. % повышает $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ на 19 – 34 % при толщине 1 мм; увеличивает K_{IC} на 0,06 – 0,42 МПа·м^{1/2}; H_V соответствует уровню прозрачной АМШ-керамики, изготовленной без спекающей добавки.

9. Оптимальные составы спекающих добавок MgF_2 , V_2O_3 и LiF, обеспечивающие оптимальное сочетание оптических и механических характеристик, следующие:

- для нанодисперсного порошка V_2O_3 -Нawк – 0,01 мас. %. При таком содержании спекающей добавки $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ составляет 73 %, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ – 85 % при толщине 1 мм, H_V – 16,7 ГПа, K_{IC} – 3,54 МПа·м^{1/2}.

- для микродисперсного порошка LiF-Aikeshiji – 0,01 мас. %. При таком содержании спекающей добавки $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ составляет 70 %, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ – 83 % при толщине 1 мм, H_V – 16,1 ГПа, K_{IC} – 3,66 МПа·м^{1/2}.

- для нанодисперсного порошка MgF_2 -ИОФ – 0,1 мас. %. При таком содержании спекающей добавки $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ составляет 77 %, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ – 83 % при толщине 1 мм, H_V – 16,4 ГПа, K_{IC} – 3,54 МПа·м^{1/2}.

- для нанодисперсного порошка MgF_2 -Нawк – 0,025 мас. %. При таком содержании спекающей добавки $T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ составляет 85 %, $T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ – 86 % при

толщине 1 мм, $H_V - 16$ ГПа, $K_{IC} - 3,34$ МПа·м^{1/2}.

В заключении автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, профессору, доктору технических наук Хасанову О.Л. за помощь и поддержку в выполнении диссертационной работы. Также автор благодарит старшего научного сотрудника НОИЦ НМНТ ТПУ к.т.н. Пайгина В.Д. за помощь в научном редактировании диссертации; аспирантов НОИЦ НМНТ ТПУ Деулиной Д.Е. и Шевченко И.Н. за помощь в проведении измерений; всему коллективу ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ. Автор благодарит ведущего научного сотрудника ИОФ РАН, кандидату химических наук Кузнецову С.В. за предоставленный нанопорошок MgF₂.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Национального исследовательского Томского политехнического университета (<https://ckp-rf.ru/catalog/ckp/3140/>).

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АМШ – алюмомагниева шпинель, $MgAl_2O_4$

САС – свободное атмосферное спекание

ГП – горячее прессование

ГИП – горячее изостатическое прессование

ЭИПС – электроимпульсное плазменное спекание (С англ. Spark plasma sintering)

$T_{\text{спек}}$ – температура спекания

P – давление статической подпрессовки

$d_{\text{ср}}$ – средний размер зёрен

РФА – рентгенофазовый анализ

БЭТ – метод Брунауэра – Эммета – Тейлора

ЛД – лазерная дифракция

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

$D_{\text{СЭМ}}$ – средний размер зерен керамики, определенный путем анализа и обработки

СЭМ-изображений

$D_{\text{ОКР}}$ – средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), характеризующий средний размер кристаллитов в материале

a – параметр кристаллической решётки

ε – микронапряжения кристаллической решётки

H_V – микротвёрдость по Виккерсу

K_{IC} – критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода, характеризующий трещиностойкость материала

λ – длина волны

μ – оптическая плотность

T – светопропускание

$T_{(\lambda=550 \text{ нм})}$ – светопропускание на длине волны 550 нм

$T_{(\lambda=600 \text{ нм})}$ – светопропускание на длине волны 600 нм

$T_{(\lambda=4500 \text{ нм})}$ – светопропускание на длине волны 4500 нм

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукин, Е.С. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития / Е.С. Лукин, Н.А. Попова, В.С. Глазачев, Л.Т. Павлюкова, Н.А. Куликов // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. – № 3. – С. 24–36.
2. Paygin, V. The particle size effect of CeO₂ on the structure and properties of MgAl₂O₄ spinel ceramics / V. Paygin, E. Dvilis, S. Stepanov, D. Valiev, O. Khasanov, D. Deulina, I. Shevchenko, **F. Huang** // Ceramics International. – 2025. – Т. 51. – №. 1. – С. 331–338. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.10.464.
3. Dvilis, E.S. Transparent Ceramics Fabricated via Spark Plasma Sintering–Magnesium Aluminate Spinel with Increased Aspect Ratio / E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, D.E. Deulina, S.A. Stepanov, I.N. Shevchenko, **F. Huang**, D.T. Valiev, O.S. Tolkachev, A.E. Ilela, V.D. Paigin // Reviews and Advances in Chemistry. – 2024. – №. 14. – С. 243–251. DOI: 10.1134/S2634827624600270.
Двилис Э.С. Электроимпульсное плазменное спекание прозрачной керамики из алюмомагниевого шпинели с повышенным фактором формы / Э.С. Двилис, О.Л. Хасанов, Д.Е. Деулина, С.А. Степанов, И.Н. Шевченко, **Ф. Хуан**, Д.Т. Валиев, О.С. Толкачѳв, А.Э. Илела, В.Д. Пайгин // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2024. – №. 33. – С. 103–118. DOI: 10.17223/24135542/33/10.
4. Nečina, V. Comparison of the effect of different alkali halides on the preparation of transparent MgAl₂O₄ spinel ceramics via spark plasma sintering (SPS) / V. Nečina, W. Pabst // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Т. 40. – №. 15. – С. 6043–6052. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.056.
5. Reimanis, I. A review on the sintering and microstructure development of transparent spinel (MgAl₂O₄) / I. Reimanis, H. Kleebe // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Т. 92. – №. 7. – С. 1472–1480. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03108.x.

6. Goldstein, A. Transparent $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{LiF}$ ceramics by hot-pressing: host-additive interaction mechanisms issue revisited / A. Goldstein, J. Raethel, M. Katz, M. Berlin, E. Galun // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – T. 36. – №. 7. – C. 1731–1742. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.001.
7. Tsukuma, Koji. Transparent MgAl_2O_4 spinel ceramics produced by HIP post-sintering / Koji Tsukuma // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2006. – T. 114. – №. 1334. – C. 802–806. DOI: 10.2109/jcersj.114.802.
8. Ganesh, I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications / I. Ganesh // *International Materials Reviews*. – 2013. – T. 58. – C. 63–112. DOI: 10.1179/1743280412Y.0000000001.
9. Rubat du Merac, M. Fifty years of research and development coming to fruition; unraveling the complex interactions during processing of transparent magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel / M. Rubat du Merac, H. Kleebe, M.M. Müller, I.E. Reimanis // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – T. 96. – C. 3341–3365. DOI: 10.1111/jace.12637.
10. Goldstein, A. Correlation between MgAl_2O_4 -spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review) / A. Goldstein // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – T. 32. – C. 2869–2886. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.051.
11. Wang, C. Transparent MgAl_2O_4 ceramic produced by spark plasma sintering / C. Wang, Z. Zhao // *Scripta Materialia*. – 2009. – T. 61. – C. 193–196. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2009.03.039.
12. Balabanov, S.S. Fabrication of transparent MgAl_2O_4 ceramics by hot-pressing of sol-gel-derived nanopowders / S.S. Balabanov, R.P. Yavetskiy, A.V. Belyaev, E.M. Gavrishchuk, V.V. Drobotenko, I.I. Evdokimov, A.V. Novikova, O.V. Palashov, D.A. Permin, V.G. Pimenov // *Ceramics International*. – 2015. – T. 41. – C. 13366–13371. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.07.123.

13. Ganesh, I. Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel powder / I. Ganesh, R. Johnson, G.V.N. Rao, Y.R. Mahajan, S.S. Madavendra, B.M. Reddy // *Ceramics International*. – 2005. – T. 31. – C. 67–74. DOI: 10.1016/j.ceramint.2004.03.036.
14. Păcurariu, C. New synthesis methods of MgAl_2O_4 spinel / C. Păcurariu, I. Lazău, Z. Ecsedi, R. Lazău, P. Barvinschi, G. Mărginean // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – T. 27. – C. 707–710. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.050.
15. Mouyane, M. Sintering behavior of magnesium aluminate spinel MgAl_2O_4 synthesized by different methods / M. Mouyane, B. Jaber, B. Bendjemil, J. Bernard, D. Houivet, J.G. Noudem // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2019. – T. 16. – C. 1138–1149. DOI: 10.1111/ijac.13172.
16. Montouillout, V. Characterization of MgAl_2O_4 precursor powders prepared by aqueous route / V. Montouillout, D. Massiot, A. Douy, J.P. Coutures // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – T. 82. – C. 3299–3304. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02243.x.
17. Baruah, B. Rare-earth oxide-doped magnesium aluminate spinel — an overview / B. Baruah, R. Sarkar // *Interceram – International Ceramic Review*. – 2020. – T. 69. – C. 40–45. DOI: 10.1007/s42411-020-0094-8.
18. Baruah, B. Synthesis of magnesium aluminate spinel — An overview / B. Baruah, S. Bhattacharyya, R. Sarkar // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2023. – T. 20. – C. 1331–1349. DOI: 10.1111/ijac.14309.
19. Shekhovtsov, V. Arc plasma synthesis of MgAl_2O_4 : sintering, microstructure, and properties of spinel-based sintered ceramics / V. Shekhovtsov, S. Sharafeev, A. Ulmasov // *Ceramics International*. – 2025. – T. 51. – C. 60973–60984. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.10.292.
20. Valiev, D. Cr^{3+} -doped MgAl_2O_4 spinel ceramics fabricated by arc plasma melting method / D. Valiev, V. Shekhovtsov, S. Sharafeev, S. Stepanov // *Ceramics*

International. – 2025. – T. 51. – C. 21546–21553.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.02.315.

21. Valiev, D. MgAl₂O₄: Tb³⁺ luminescent ceramics fabricated via thermal plasma method / D. Valiev, V. Shekhovtsov, S. Stepanov, S. Sharafiev // *Ceramics International*. – 2024. – T. 50. – C. 30078–30084.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.05.306.

22. Ting, C.J. Hot-pressing of magnesium aluminate spinel — I. Kinetics and densification mechanism / C.J. Ting, H.Y. Lu // *Acta Materialia*. – 1999. – T. 47. – C. 817–830. DOI: 10.1016/S1359-6454(98)00400-5.

23. Ting, C.J. Hot-pressing of magnesium aluminate spinel — II. Microstructure development / C.J. Ting, H.Y. Lu // *Acta Materialia*. – 1999. – T. 47. – C. 831–840. DOI: 10.1016/S1359-6454(98)00401-7.

24. Luo, W. Effects of LiF on the microstructure and optical properties of hot-pressed MgAl₂O₄ ceramics / W. Luo, R. Xie, M. Ivanov, Y. Pan, H. Kou, J. Li // *Ceramics International*. – 2017. – T. 43. – C. 6891–6897.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.02.110.

25. Luo, W. Fabrication and spectroscopic properties of Co: MgAl₂O₄ transparent ceramics by the HIP post-treatment / W. Luo, P. Ma, T. Xie, J. Dai, Y. Pan, H. Kou, J. Li // *Optical Materials*. – 2017. – T. 69. – C. 152–157.
DOI: 10.1016/j.optmat.2017.03.036.

26. Morita, K. Spark-plasma-sintering condition optimization for producing transparent MgAl₂O₄ spinel polycrystal / K. Morita, B. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – T. 92. – C. 1208–1216.
DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03074.x.

27. Morita, K. Fabrication of high-strength transparent MgAl₂O₄ spinel polycrystals by optimizing spark-plasma-sintering conditions / K. Morita, B.-N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida // *Journal of Materials Research*. – 2009. – T. 24. – C. 2863–2872. DOI: 10.1557/jmr.2009.0335.

28. Morita, K. Influence of spark plasma sintering (SPS) conditions on transmission of MgAl_2O_4 spinel / K. Morita, B. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – Т. 98. – С. 378–385. DOI: 10.1111/jace.13309.
29. Morita, K. Assessment of carbon contamination in MgAl_2O_4 spinel during spark-plasma-sintering (SPS) processing / K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2015. – Т. 123. – С. 983–988. DOI: 10.2109/jcersj2.123.983.
30. Sokol, M. Nano-structured MgAl_2O_4 spinel consolidated by high pressure spark plasma sintering (HPSPS) / M. Sokol, M. Halabi, S. Kalabukhov, N. Frage // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Т. 37. – С. 755–762. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.037.
31. Sokol, M. Effect of grain size on the static and dynamic mechanical properties of magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) / M. Sokol, S. Kalabukhov, R. Shneck, E. Zaretsky, N. Frage // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Т. 37. – С. 3417–3424. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.025.
32. Nečina, V. Grain growth of MgAl_2O_4 ceramics with LiF and NaF addition / V. Nečina, W. Pabst // *Open Ceramics*. – 2021. – Т. 5. – С. 100078. DOI: 10.1016/j.oceram.2021.100078.
33. Выдрик, Г.А. Прозрачная керамика / Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов // Москва: Энергия, 1980. – С. 96.
34. Лукин, Е.С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики / Е.С. Лукин // Учебное пособие. – Москва: МХТИ им Д.И. Менделеева, 1982. – С. 36.
35. Опарина, И.Б. Получение оптически прозрачной ударостойкой керамики методами порошковой металлургии (обзор) / И.Б. Опарина, А.Г. Колмаков, М.А. Севостьянов, А.С. Лысенков // *Материаловедение*. – 2018. – №. 10. – С. 30–40. DOI: 10.31044/1684-579X-2018-0-10-30-40.

36. Ikesue, A. Ceramic laser materials / A. Ikesue, Y.L. Aung // *Nature photonics*. – 2008. – Т. 2. – №. 12. – С. 721–727. DOI: 10.1038/nphoton.2008.243.
37. Hallstedt, B. Thermodynamic assessment of the system MgO–Al₂O₃ / B. Hallstedt // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1992. – Т. 75. – №. 6. – С. 1497–1507. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1992.tb04216.x.
38. Бакунов, В.С. Керамика из высокоогнеупорных окислов / В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, Д.Н. Полубояринов, Р.Я. Попильский // Москва: Металлургия, 1977. – С. 304.
39. Ni, C. Thermal conductivity prediction of MgAl₂O₄: a non-equilibrium molecular dynamics calculation / C. Ni, H. Fan, X. Wang, M. Yao // *Journal of Iron and Steel Research International*. – 2020. – Т. 27. – №. 5. – С. 500–505. DOI: 10.1007/s42243-020-00364-6.
40. Harris, D.C. History of development of polycrystalline optical spinel in the US / D.C. Harris // *Window and dome technologies and materials IX*. – 2005. – Т. 5786. – С. 1–22. DOI: 10.1117/12.609708.
41. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник ТОМ 1 / Н.П. Лякишев // М.: Машиностроение, 1996. – С. 1013.
42. Gurr, G.E. The crystal structure of trigonal diboron trioxide / G.E. Gurr, P.W. Montgomery, C.D. Knutson, V.T. Gorres // *Structural Science*. – 1970. – Т. 26. – №. 7. – С. 906–915. DOI: 10.1107/S0567740870003369.
43. Гурулев, А.В. Оксид бора (III) В макро-и наноструктурах / А.В. Гурулев, А.А. Проскурина // *Международный студенческий научный вестник*. – 2020. – № 6. – С. 35.
44. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела: в 2 т. I—II / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – м.: мир. 1979. – С. 393.

45. Dworkin, A.S. Miscibility of metals with salts. vi. lithium-lithium halide systems1 / A.S. Dworkin, H.R. Bronstein, M.A. Bredig // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1962. – Т. 66. – №. 3. – С. 572–573. DOI: 10.1021/j100809a517.

46 Okamoto, H. F-Li (Fluorine-Lithium) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2008. – Т. 29. – №. 2. – С. 206–206. DOI: 10.1007/s11669-008-9269-0.

47. Бакли, Н. Кристаллическая структура фторида магния / Н. Бакли, W. Вернон // *Философский журнал*. – 1925. – №. 6. – С. 945–951.

48. Болдин, М.С. Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания: пособие / М.С. Болдин // Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – С. 59.

49. Хасанов, О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева, А.А. Качаев // Издательство: Лаборатория знаний, 2020. – С. 272.

50. Токкита, М. Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) / М. Токкита // *Российские нанотехнологии*. – 2015. – Т. 10. – №. 3-4. – С. 80–85.

51. Khasanov, O. Optical and mechanical properties of transparent polycrystalline $MgAl_2O_4$ spinel depending on SPS conditions / O. Khasanov, E. Dvilis, A. Khasanov, E. Polisadova, A. Kachaev // *physica status solidi c*. – 2013. – Т. 10. – №. 6. – С. 918–920. DOI: 10.1002/pssc.201300009.

52. Liu, L. Effect of sintering conditions on optical and mechanical properties of $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ laminated transparent composite fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing / L. Liu, K. Morita // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2022. – Т. 42. – №. 5. – С. 2487–2495. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.12.045.

53. Kosyanov, D.Y. Influence of sintering parameters on transparency of reactive SPSed Nd^{3+} : YAG ceramics / D.Y. Kosyanov, A.A. Vornovskikh, A.M.

Zakharenko, E.A. Gridasova, R.P. Yavetskiy, M.V. Dobrotvorskaya, A.V. Tolmachev, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, A.Yu. Ustinov, V.G. Kuryavyi, A.A. Leonov, S.A. Tikhonov // *Optical Materials*. – 2021. – T. 112. – C. 110760. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110760.

54. Frage, N. Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing / N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Ezersky, M.P. Dariel // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – T. 30. – №. 16. – C. 3331–3337. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.006.

55. Fang, H. Rapidly fabricating Y_2O_3 transparent ceramics at low temperature by SPS with mesoporous powder / H. Fang, S. Gu, S. Fan, B. Zhou, P. Huang, W. Luo, L. Wang, W. Jiang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2023. – T. 106. – №. 4. – C. 2491–2500. DOI: 10.1111/jace.18926.

56. Park, C.W. Transparent Al_2O_3 fabricated by energy efficient spark plasma sintering / C.W. Park, E. Torresani, C. Haines, D. Martin, E.A. Olevsky // *Journal of Materials Science*. – 2023. – T. 58. – №. 29. – C. 11872–11885. DOI: 10.1007/s10853-023-08768-x.

57. Wei, Y. Properties of MgO transparent ceramics prepared at low temperature using high sintering activity MgO powders / Y. Wei, S. Gu, H. Fang, W. Luo, X. Zhang, L. Wang, W. Jiang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – T. 103. – №. 9. – C. 5382–5391. DOI: 10.1111/jace.17267.

58. Paygin, V. Effect of technological parameters on optical and mechanical properties of spark plasma sintered transparent YSZ ceramics / V. Paygin, S. Stepanov, E. Dvilis, O. Khasanov, T. Alishin, D. Valiev // *Ceramics International*. – 2021. – T. 47. – №. 8. – C. 11169–11175. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.240.

59. Ratzker, B. Transparent Er_2O_3 ceramics fabricated by high-pressure spark plasma sintering / B. Ratzker, A. Wagner, S. Kalabukhov, N. Frage // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – T. 40. – №. 13. – C. 4700–4703. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.056.

60. Jia, X.T. Effects of sintering aids on microstructure, mechanical, and optical properties of AlON ceramics synthesized by SPS / X.T. Jia, Z.H. Zhang, T.H. Xu, L.J. Liu, Y.H. Sun, X.Y. Li, Q. Wang, Z.H. Jia, Y.Y. He, X.W. Cheng // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2023. – T. 106. – №. 10. – C. 6301–6316. DOI: 10.1111/jace.19239.
61. Hammoud, H. Mechanism of carbon contamination in transparent MgAl_2O_4 and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ceramics sintered by Spark Plasma Sintering / H. Hammoud, V. Garnier, G. Fantozzi, E. Lachaud, S. Tadier // *Ceramics*. – 2019. – T. 2. – №. 4. – C. 612–619. DOI: 10.3390/ceramics2040048.
62. Ko, S.Y. Influence of Spark Plasma Sintering Conditions on the Optical and Mechanical Properties of Spinel / S.Y. Ko, K. Lee, D.H. Choi, S.M. Yong, D.I. Cheong // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2020. – T. 20. – №. 11. – C. 6821–6826. DOI: 10.1166/jnn.2020.18797.
63. Yu, S. Fabrication, microstructure and optical properties of Ga_2O_3 transparent ceramics / S. Yu, G. Zhang, D. Carloni, Y. Wu // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46. – №. 13. – C. 21757–21761. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.05.285.
64. Mével, C. First ZnGa_2O_4 transparent ceramics / C. Mével, J. Carreaud, G. Delaizir, J.R. Duclère, F. Brisset, J. Bourret, P. Carles, C. Genevois, M. Allix, S. Chenu // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – T. 41. – №. 9. – C. 4934–4941. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.038.
65. Matsuo, T. Evaluation of dosimetric properties of Tb-doped MgF_2 transparent ceramics / T. Matsuo, T. Kato, H. Kimura, F. Nakamura, D. Nakauchi, N. Kawaguchi, T. Yanagida // *Optik*. – 2020. – T. 203. – C. 163965. DOI: 10.1016/j.ijleo.2019.163965.
66. Gatti, A. Development of a process for producing transparent spinel bodies / A. Gatti. – Philadelphia, Pa., 1969. – C. 130.

67. Bratton, R.J. Translucent sintered MgAl_2O_4 / R.J. Bratton // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1974. – Т. 57. – №. 7. – С. 283–286. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1974.tb10901.x.
68. Li, J.G. Fabrication of translucent magnesium aluminum spinel ceramics / J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2000. – Т. 83. – №. 11. – С. 2866 – 2868. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01648.x.
69. Ксенева, Д.С. Оксид бора как активатор спекания керамики на основе алюмомагниево́й шпинели / Д.С. Ксенева, М.О. Сенина, Д.О. Лемешев // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2020. – №. 5 (228). – С. 44–46.
70. Zhu, L.L. Fabrication of transparent MgAl_2O_4 from commercial nanopowders by hot-pressing without sintering additive / L.L. Zhu, Y.J. Park, L. Gan, S.I. Go, H.N. Kim, J.M. Kim, J.W. Ko // *Materials Letters*. – 2018. – Т. 219. – С. 8–11. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.02.010.
71. Esposito, L. Production and characterization of transparent MgAl_2O_4 prepared by hot pressing / L. Esposito, A. Piancastelli, S. Martelli // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – Т. 33. – №. 4. – С. 737–747. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.013.
72. Gilde, G. Evaluation of hot pressing and hot isostatic pressing parameters on the optical properties of spinel / G. Gilde, P. Patel, P. Patterson, D. Blodgett, D. Duncan, D. Hahn // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Т. 88. – №. 10. – С. 2747–2751. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00527.x.
73. Liu, Y. Fabrication of transparent MgAl_2O_4 ceramics by gelcasting and cold isostatic pressing / Y. Liu, J. Zhu // *Ceramics International*. – 2020. – Т. 46. – №. 4. – С. 4154–4158. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.132.
74. Liu, Q. Microstructure and properties of MgAl_2O_4 transparent ceramics fabricated by hot isostatic pressing / Q. Liu, Y. Jing, S. Su, X. Li, X. Liu, Y. Feng, X. Chen, J. Li // *Optical Materials*. – 2020. – Т. 104. – С. 109938. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.109938.

75. Wang, S. Effect of powder dispersity on the optical properties of HIP sintered MgAl_2O_4 transparent ceramics / S. Wang, T. Zhou, X. Zheng, C. Shao, P. Yang, F. Qiu, C. Shi, S. Chen, W. Stręk, H. Chen, L. Zhang // *Ceramics International*. – 2023. – T. 49. – №. 23. – C. 37586–37593. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.09.085.

76. Liu, Y. Transparent MgAl_2O_4 ceramics prepared by microwave sintering and hot isostatic pressing / Y. Liu, J. Zhu, B. Dai // *Ceramics International*. – 2020. – T. 46. – №. 16. – C. 25738–25740. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.07.051.

77. Tsai, D.S. Hot isostatic pressing of MgAl_2O_4 spinel infrared windows / D.S. Tsai, C.T. Wang, S.J. Yang, S.E. Hsu // *Material and manufacturing process*. – 1994. – T. 9. – №. 4. – C. 709–719. DOI: 10.1080/10426919408934941.

78. Morita, K. Densification behavior of a fine-grained MgAl_2O_4 spinel during spark plasma sintering (SPS) / K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga // *Scripta Materialia*. – 2010. – T. 63. – №. 6. – C. 565–568. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.06.012.

79. Morita, K. Fabrication of transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal by spark plasma sintering processing / K. Morita, B.N. Kim, K. Hiraga, H. Yoshida // *Scripta Materialia*. – 2008. – T. 58. – №. 12. – C. 1114–1117. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2008.02.008.

80. Fu, P. Transparent polycrystalline MgAl_2O_4 ceramic fabricated by spark plasma sintering: Microwave dielectric and optical properties / P. Fu, W. Lu, W. Lei, Y. Xu, X. Wang, J. Wu // *Ceramics International*. – 2013. – T. 39. – №. 3. – C. 2481–2487. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.09.006.

81. Zegadi, A. Transparent MgAl_2O_4 spinel fabricated by spark plasma sintering from commercial powders / A. Zegadi, M. Kolli, M. Hamidouche, G. Fantozzi // *Ceramics International*. – 2018. – T. 44. – №. 15. – C. 18828–18835. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.07.117.

82. Morita, K. Spectroscopic study of the discoloration of transparent MgAl_2O_4 spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) processing / K. Morita,

B.N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka // *Acta Materialia*. – 2015. – T. 84. – C. 9–19. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.10.030.

83. Morita, K. Influence of pre-and post-annealing on discoloration of MgAl_2O_4 spinel fabricated by spark-plasma-sintering (SPS) / K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – T. 36. – №. 12. – C. 2961–2968. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.010.

84. Pourshamsi, A. The effect of pre-annealing and post-annealing on the transparency of MgAl_2O_4 , prepared by slip casting and spark plasma sintering (SPS) / A. Pourshamsi, A. Alhaji, R. Emadi // *Ceramics International*. – 2019. – T. 45. – №. 6. – C. 7151–7156. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.12.221.

85. Biswas, P. Fabrication of graphite contamination free polycrystalline transparent MgAl_2O_4 spinel by spark plasma sintering using platinum foil / P. Biswas, D. Chakravarty, M.B. Suresh, R. Johnson, M.K. Mohan // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42. – №. 15. – C. 17920–17923. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.07.214.

86. Meir, S. Synthesis and densification of transparent magnesium aluminate spinel by SPS processing / S. Meir, S. Kalabukhov, N. Froumin, M. P. Dariel, N. Frage // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – T. 92. – №. 2. – C. 358–364. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02893.x.

87. Paygin, V. The role of MgF_2 in the development of Spark Plasma Sintered transparent MgAl_2O_4 ceramics / V. Paygin, **F. Huang**, D. Deulina, S. Stepanov, E. Dvilis, D. Valiev, O. Khasanov, I Shevchenko // *Ceramics International*. – 2025. – T. 52. – №. 6. – C. 7339–7347. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.12.475.

88. Morita, K. Distribution of carbon contamination in MgAl_2O_4 spinel occurring during spark-plasma-sintering (SPS) processing: I–effect of heating rate and post-annealing / K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida, K. Hiraga, Y. Sakka // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – T. 38. – №. 6. – C. 2588–2595. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.038.

89. Talimian, A. Transparent magnesium aluminate spinel: Effect of critical temperature in two-stage spark plasma sintering / A. Talimian, V. Pouchly, H.F. El-Maghraby, K. Maca, D. Galusek // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – T. 40. – №. 6. – C. 2417–2425. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.012.
90. Hoggas, K. Mechanical Behavior of Transparent Spinel Fabricated by Spark Plasma Sintering / K. Hoggas, S. Benaissa, A. Cherouana, S. Bouheroum, A. Assali, M. Hamidouche, G. Fantozzi // *Ceramics*. – 2023. – T. 6. – №. 2. – C. 1191–1209. DOI: 10.3390/ceramics6020072.
91. Benaissa, S. Characterization of nanostructured MgAl_2O_4 ceramics fabricated by spark plasma sintering / S. Benaissa, M. Hamidouche, M. Kolli, G. Bonnefont, G. Fantozzi // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42. – №. 7. – C. 8839–8846. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.130.
92. Dvilis, E.S. The criteria for optimization of spark plasma sintering of transparent MgAl_2O_4 ceramics / E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, E.F. Polisadova, V.D. Paygin, S.A. Stepanov, D.T. Valiev, D.V. Dudina // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 2018. – T. 65. – №. 8. – C. 513–518. DOI: 10.2497/jjspm.65.513.
93. Frage, N. Spark plasma sintering (SPS) of transparent magnesium-aluminate spinel / N. Frage, S. Cohen, S. Meir, S. Kalabukhov, M.P. Dariel // *Journal of Materials Science*. – 2007. – T. 42. – C. 3273–3275. DOI: 10.1007/s10853-007-1672-0.
94. Bonnefont, G. Fine-grained transparent MgAl_2O_4 spinel obtained by spark plasma sintering of commercially available nanopowders / G. Bonnefont, G. Fantozzi, S. Trombert, L. Bonneau // *Ceramics International*. – 2012. – T. 38. – №. 1. – C. 131–140. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.06.045.
95. Morita, K. Effect of loading schedule on densification of MgAl_2O_4 spinel during spark plasma sintering (SPS) processing / K. Morita, B.N. Kim, H. Yoshida, K.

Hiraga, Y. Sakka // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2012. – T. 32. – №. 10. – C. 2303–2309. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.016.

96. Sokol, M. High-pressure spark plasma sintering (SPS) of transparent polycrystalline magnesium aluminate spinel (PMAS) / M. Sokol, S. Kalabukhov, M.P. Dariel, N. Frage // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2014. – T. 34. – №. 16. – C. 4305–4310. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.07.022.

97. Anselmi-Tamburini, U. Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials / U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir // *Scripta materialia*. – 2006. – Vol. 54. – №. 5. – P. 823–828. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.11.015.

98. Anselmi-Tamburini, U. Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering / U. Anselmi-Tamburini, J.N. Woolman, Z.A. Munir // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – Vol. 17. – №. 16. – P. 3267–3273. DOI: 10.1002/adfm.200600959.

99. Preparation of dense nanostructured functional oxide materials with fine crystallite size by field activation sintering: патент № 7601403 США от 13.10.2009 // Anselmi-Tamburini U., Munir Z. A., Garay J. E.

100. Kim, B.N. Effects of preheating of powder before spark plasma sintering of transparent $MgAl_2O_4$ spinel / B.N. Kim, K. Morita, J.H. Lim, K. Hiraga, H. Yoshida // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – T. 93. – №. 8. – C. 2158–2160. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.03699.x.

101. Jiang, D.T. Optically transparent polycrystalline Al_2O_3 produced by spark plasma sintering / D.T. Jiang, D.M. Hulbert, U. Anselmi-Tamburini, T. Ng, D. Land, A.K. Mukherjee // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2008. – T. 91. – №. 1. – C. 151–154. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02086.x.

102. Anselmi-Tamburini, U. Transparent nanometric cubic and tetragonal zirconia obtained by high-pressure pulsed electric current sintering / U. Anselmi -

Tamburini, J.N. Woolman, Z.A. Munir // *Advanced Functional Materials*. – 2007. – T. 17. – №. 16. – C. 3267–3273. DOI:10.1002/adfm.200600959.

103. Fu, P. The effect of annealing process on the optical and microwave dielectric properties of transparent MgAl_2O_4 ceramics by spark plasma sintering / P. Fu, Y. Xu, H. Shi, B. Zhang, X. Ruan, W. Lu // *Optical Materials*. – 2014. – T. 36. – №. 7. – C. 1232–1237. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.02.035.

104. An, L. Effects of ball milling and post-annealing on the transparency of spark plasma sintered Lu_2O_3 / L. An, A. Ito, T. Goto // *Ceramics International*. – 2011. – T. 37. – №. 7. – C. 2263–2267. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.03.017.

105. Deulina, D.E. The Effect of Thermal Annealing on Mechanical and Optical Properties of MgAl_2O_4 Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering / D.E. Deulina, V.D. Paygin, I.N. Shevchenko, S.A. Stepanov, E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, D.T. Valiev, **F. Huang** // *Russian Physics Journal*. – 2024. – T. 67. – №. 4. – C. 381–387. DOI: 10.1007/s11182-024-03134-z.

106. Han, D. Effect of CaO on the optical quality and microstructure of transparent $\text{MgO} \cdot 1.5 \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel ceramics prepared by reactive sintering / D. Han, J. Zhang, P. Liu, G. Li, S. Wang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – T. 38. – №. 9. – C. 3261–3267. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.032.

107. Mohan, S.K. A comparative study on the effect of different additives on the formation and densification of magnesium aluminate spinel / S.K. Mohan, R. Sarkar // *Ceramics International*. – 2016. – T. 42. – №. 12. – C. 13932–13943. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.05.206.

108. Kim, T. Effect of additives on the sintering of MgAl_2O_4 / T. Kim, D. Kim, S. Kang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – T. 587. – C. 594–599. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.10.250.

109. Du Merac, M.R. Role of impurities, LiF, and processing on the sintering, microstructure, and optical properties of transparent polycrystalline magnesium

aluminate (MgAl_2O_4) spinel / M.R. Du Merac // Colorado School of Mines. 2014. – 178 c.

110. Rozenburg, K. Chemical interaction between LiF and MgAl_2O_4 spinel during sintering / K. Rozenburg, I.E. Reimanis, H. Kleebe, R.L. Cook // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – T. 90. – №. 7. – C. 2038–2042. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01723.x.

111. Rozenburg, K. Sintering kinetics of a MgAl_2O_4 spinel doped with LiF / K. Rozenburg, I.E. Reimanis, H.J. Kleebe, R.L. Cook // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – T. 91. – №. 2. – C. 444–450. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.02185.x.

112. Reimanis, I.E. Reactions in the sintering of MgAl_2O_4 spinel doped with LiF / I.E. Reimanis, H.J. Kleebe // International journal of materials research. – 2007. – T. 98. – №. 12. – C. 1273–1278. DOI: 10.3139/146.101591.

113. Honda, S. Optical and mechanical properties characterizations of transparent polycrystalline MgAl_2O_4 spinel / S. Honda, Y. Ogihara, A. Ikesue, Y.L. Aung, S. Hashimoto, Y. Iwamoto // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2023. – T. 11. – №. 4. – C. 451–463. DOI: 10.1080/21870764.2023.2248714.

114. Talimian, A. Densification of magnesium aluminate spinel using manganese and cobalt fluoride as sintering aids / A. Talimian, V. Pouchly, K. Maca, D. Galusek // Materials. – 2019. – T. 13. – №. 1. – C. 102. DOI: 10.3390/ma13010102.

115. Pouchlý, V. Transparent LiOH-doped magnesium aluminate spinel produced by spark plasma sintering: Effects of heating rate and dopant concentration / V. Pouchlý, A. Talimian, J. Kaštyl, M. Chvíla, E. Ščasnovič, A.M. Betlrán, J.G. Lozano, D. Galusek // Journal of the European Ceramic Society. – 2023. – T. 43. – №. 8. – C. 3544–3552. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.01.059.

116. Rubat du Merac, M. Effect of impurities and LiF additive in hot-pressed transparent magnesium aluminate spinel / M. Rubat du Merac, I.E. Reimanis, C. Smith,

H.J. Kleebe, M.M. Müller // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2013. – Т. 10. – С. E33–E48. DOI: 10.1111/j.1744-7402.2012.02828.x.

117. Lemeshev, D.O. Transparent ceramic based on magnesium aluminate spinel for armor / D.O. Lemeshev, M.O. Senina, M.S. Pedchenko, A.V. Boyko // IOP conference series: materials science and engineering. – IOP Publishing. – 2019. – Т. 525. – №. 1. – С. 012081. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012081.

118. Сенина, М.О. Влияние концентрации V_2O_3 на свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели / М.О. Сенина, Д.О. Лемешев, Д.И. Вершинин, А.В. Бойко, М.С. Педченко // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 8. – С. 898–902. DOI: 10.1134/S0002337X19080141.

119. Козловская, Е.А. Получение плотной керамики на основе алюмомагниевого шпинели со спекающей добавкой V_2O_3 / Е.А. Козловская, М.О. Сенина, Д.О. Лемешев // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – С.35–37. DOI: 10.1134/S0002337X19080141.

120. Huang, J. Investigation of high-alumina spinel: effect of LiF and $CaCO_3$ addition / J. Huang, S. Sun, Y.I. Ko // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – Т. 80. – №. 12. – С. 3237–3241. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03259.x.

121. **Huang, F.** LiF influence on spark plasma sintering and structure of transparent $MgAl_2O_4$ ceramics / F. Huang, D.E. Deulina, V.D. Paygin, I.N. Shevchenko, O.L. Khasanov, E.S. Dvilis, S.A. Stepanov, D.T. Valiev // Russian Physics Journal. – 2025. – С. 1–9. DOI: 10.1007/s11182-025-03472-6.

122. Balabanov, S.S. Densification Peculiarities of Transparent $MgAl_2O_4$ Ceramics—Effect of LiF Sintering Additive / S.S. Balabanov, A.V. Belyaev, A.V. Novikova, D.A. Permin, E.Y. Rostokina, R.P. Yavetskiy // Inorganic Materials. – 2018. – Т. 54. – С. 1045–1050. DOI: 10.1134/S0020168518100023.

123. Балабанов, С.С. Получение плотной прозрачной керамики $MgAl_2O_4$, легированной LiF в качестве спекающей добавки / С.С. Балабанов, А.В. Беляев, А.В. Новикова, Д.А. Пермин, Е.Е. Ростокина, Р.П. Явецкий // Неорганические

материалы. – 2018. – Т. 54. – №. 10. – С. 1105–1111.
DOI: 10.1134/S0002337X18100020.

124. Azizi-Malekabadi, M. Devising a novel method of producing high transparent magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) ceramics body using synthesized LiF nanopowder and spark plasma sintering / M. Azizi-Malekabadi, R. Sarraf-Mamoory // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – Т. 250. – С. 123035.
DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123035.

125. Frage, N. Effect of the spark plasma sintering (SPS) parameters and LiF doping on the mechanical properties and the transparency of polycrystalline Nd-YAG / N. Frage, S. Kalabukhov, N. Sverdlov, V. Kasiyan, A. Rothman, M.P. Dariel // *Ceramics International*. – 2012. – Т. 38. – С. 5513–5519.
DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.03.066.

126. Hostaša, J. Sintering aids, their role and behaviour in the production of transparent ceramics / J. Hostaša, F. Picelli, S. Hříbalová, V. Nečina // *Open Ceramics*. – 2021. – Т. 7. – С. 100137. DOI: 10.1016/j.oceram.2021.100137.

127. Goldstein, A. Transparent ceramics at 50: progress made and further prospects / A. Goldstein, A. Krell // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – Т. 99. – С. 3173–3197. DOI: 10.1111/jace.14553.

128. Shi, Z. A review on processing polycrystalline magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4): Sintering techniques, material properties and machinability / Z. Shi, Q. Zhao, B. Guo, T. Ji, H. Wang // *Materials & Design*. – 2020. – Т. 193. – С. 108858.
DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108858.

129. Wang, Y. Coupled roles of MgF_2 additive on sintering of sub-micron alumina transparent ceramics / Y. Wang, H. Ji, D. Wang, S. Shimai, X. Mao, J. Zhang, S. Wang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2025. – С. 117547.
DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2025.117547.

130. Nečina, V. Magnesium fluoride (MgF_2)—A novel sintering additive for the preparation of transparent YAG ceramics via SPS / V. Nečina, J. Hostaša, W. Pabst, M.

Vesely // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Т. 42. – №. 7. – С. 3290–3296. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.02.003.

131. Son, H.W. Fabrication of translucent AlN ceramics with MgF₂ additive by spark plasma sintering / H.W. Son, B.N. Kim, T.S. Suzuki, Y. Suzuki // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – Т. 101. – №. 10. – С. 4430–4433. DOI: 10.1111/jace.15726.

132. Xiao, Y. Preparation of MgO ceramics by low temperature sintering with MgF₂ and Al₂O₃ as sintering additives / Y. Xiao, D. Cheng, G. Li, R. Yin, P. Li, Z. Gao // Journal of Electroceramics. – 2025. – С. 1–12. DOI: 10.1007/s10832-025-00391-3.

133. Lv Z. Effect of MgF₂ Additive on Preparation and Optical Properties of MgAl_{1.9}Ga_{0.1}O₄ Transparent Ceramics / Z. Lv., X. Yong, Y. Jiuyan // Journal of inorganic materials. – 2024. – Т. 39. – №. 5. – С. 531–538. DOI: 10.15541/jim20230587.

134. Ikesue, A. Advanced spinel ceramics with highest VUV-vis transparency / A. Ikesue, Y.L. Aung // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Т. 40. – №. 6. – С. 2432–2438. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.062.

135. Болдин, М.С. Кинетика электроимпульсного плазменного спекания керамик на основе оксида алюминия: дис. – Нижний Новгород: Болдин Максим Сергеевич. 2019.

136. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – МГУ, 1976. – С. 232.

137. Кузнецова, Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ / Г.А. Кузнецова // Курс лекций. Иркутск, 2005. – С. 28.

138. Атаева, А.Ю. Современные методы гранулометрического анализа пылевидных материалов, содержащих наночастицы / А.Ю. Атаева, Г.И. Свердлик, Д.А. Камболов, А.Р. Атаев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – №. 10. – С. 44–52. DOI: 10.32757/2619-0923.2023.2.24.48.56.

139. Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller // *Journal of the American chemical society*. – 1938. – Т. 60. – №. 2. – С. 309–319. DOI: 10.1021/ja01269a023.
140. Марикуца, А.В. Определение свойств поверхности веществ методами термопрограммируемого анализа / А.В. Марикуца // Учебно-методическое пособие, 2020. – С. 36.
141. Носенко, А.А. Методы и устройства для измерения удельной поверхности дисперсных материалов / А.А. Носенко, С.И. Половнева // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2017. – Т. 7. – №. 2 (21). – С. 113–121. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-113-121.
142. Вячеславов, А.С. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов / А.С. Вячеславов, М. Ефремова // М.: МГУ, 2011. – С. 65.
143. Niihara, K. Evaluation of K_{1C} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios / K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselman // *Journal of materials science letters*. – 1982. – Т. 1. – №. 1. – С. 13–16. DOI: 10.1007/BF00724706.
144. Алексеев, М.К. Прозрачная керамика, полученная методом искрового плазменного спекания, из особо чистых нанопорошков алюмомагниевого шпинели / М.К. Алексеев, Г.И. Куликова, М.Ю. Русин, Н.Н. Саванина, С.С. Балабанов, А.В. Беляев, Е.М. Гаврищук, А.В. Иванов, Р.Н. Ризаханов // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т. 52. – №. 3. – С. 367–373. DOI: 10.7868/S0002337X16030027.
145. Fang, Z.Z. Sintering of advanced materials / Z.Z. Fang. – Woodhead Publishing Limited, – 2010. – 483 p.
146. Sarıdaş, S. Production and Characterization of Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) Ceramics with Light Transmission by Spark Plasma Sintering / S.

Sarıdaş, G. Göller, O. Yücel, F. Şahin / 18th International Metallurgy & Materials Congress. – 2016. – C. 145–148.

147. Paygin, V.D. Manufacturing of Transparent MgAl_2O_4 Ceramics by Spark Plasma Sintering Combined with Collector Pressing Method / V.D. Paygin, E.S. Dvilis, D.E. Deulina, S.A. Stepanov, O.L. Khasanov, D.T. Valiev, I.N. Shevchenko, **F. Huang** // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2025. – T. 89. – C. 1657–1662. DOI: 10.1134/S1062873825712383.

148. Paygin, V.D. Transparent Magnesium Aluminate Spinel Ceramics Reinforced by Alumina Nanofibers / V.D. Paygin, I.N. Shevchenko, D.E. Deulina, E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, S.A. Stepanov, D.T. Valiev // Russian Physics Journal. – 2024. – T. 67. – №. 9. – C. 1456–1462. DOI: 10.1007/s11182-024-03268-0.

149. Benameur, N. Sintering analysis of a fine-grained alumina–magnesia spinel powder / N. Benameur, G. Bernard-Granger, A. Addad, S. Raffy, C. Guizard // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – T. 94. – №. 5. – C. 1388–1396. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04271.x.

150. Zhou, Z. Transparent polycrystalline MgO ceramic fabricated by low-temperature vacuum sintering with MgF_2 additive / Z. Zhou, L. Chen, Q. Huang, Z. Deng, Z. Liu, J. Huang, W. Guo, J. Chen // Ceramics International. – 2023. – T. 49. – №. 20. – C. 32868–32873. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.07.260.

151. Bodišová, K. Grain growth suppression in alumina via doping and two-step sintering / K. Bodišová, D. Galusek, P. Švančárek, V. Pouchlý, K. Maca // Ceramics International. – 2015. – T. 41. – №. 9. – C. 11975–11983. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.05.162.

152. Shafeiey, A. The effect of slip casting and spark plasma sintering (SPS) temperature on the transparency of MgAl_2O_4 spinel / A. Shafeiey, M.H. Enayati, A. Alhaji // Ceramics International. – 2018. – T. 44. – №. 4. – C. 3536–3540. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.10.228.