

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матыченков И.В. Взаимное влияние кремниевых, фосфорных и азотных удобрений в системе почва-растение. Дисс. канд. биол. наук, МГУ имени М.В.Ломоносова. – Москва, 2014
2. Zmeeva O.N., Daibova E.B., Proskurina L.D., Petrova L.V., Kolomiets N.E., Svetlichny V.A., Lapin I.N., Karakchieva N.I. Effects of silicon dioxide nanoparticles on biological and physiological characteristics of *Medicago sativa* L. nothosubsp. *varia* (Martyn) in natural agroclimatic conditions of the subtaiga zone in Western Siberia // *Biology-Nanoscience-2017*. – Vol.7 – P.672-679.
3. Hussain A., Rizwan M., Ali Q., Ali S. Seed priming with silicon nanoparticles improved the biomass and yield while reduced the oxidative stress and cadmium concentration in wheat grains // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2019. – Vol. 19. – P.7579-7588
4. Siddiqui M.H., Al-Whaibi M.H., Mohammad F., Al-Sahli A.A. Nano-silicon dioxide mitigates the adverse effects of salt stress on *Cucurbita pepo* L. // *Environmental Toxicology*. – 2014. – Vol. 33 – P. 2429-2437.
5. Adhikari T., Kundu S., Rao A. S. Impact of SiO₂ and Mo Nano Particles on Seed Germination of Rice (*Oryza Sativa* L.) // *International Journal of Agriculture and Food Science Technology*. – 2013. – Vol.4(8). – P. 809-816
6. Mushtaq A., Jamil N., Riaz M., Hornyak G. L., Ahmed N., Ahmed S. S., M. N. Shahwani, Malghani M. N. K. Synthesis of Silica Nanoparticles and their effect on priming of wheat (*Triticum aestivum* L.) under salinity stress // *Biological Forum – An International Journal*. – 2017. – Vol.9(1). – P.150-157

Хуан Фули (Китай),

Пайгин Владимир Денисович (Россия)

Томский политехнический университет, г.Томск

Научный руководитель: Хасанов Олег Леонидович,
д-р техн. наук, профессор

СПЕКАЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Оксинитрид алюминия (AlON), состоит из алюминия, кислорода и азота, является одним из основных соединений в бинарной системе

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$. Керамика из AlON характеризуется превосходными оптическими, механическими и химическими свойствами. Он является альтернативой стеклам и сапфиру.

Оксинитрид алюминия обладает высокой температурой плавления ($2150\text{ }^\circ\text{C}$), отличается низкой активностью при спекании и низким коэффициентом диффузии. Например, для спекания керамики на основе AlON реакционным способом требуется использование высокой температуры ($\geq 1950\text{ }^\circ\text{C}$) и продолжительной выдержки (≥ 12 ч) [1]. Однако при длительной выдержке происходит чрезмерный рост зерен, образуется внутривульчатая пористость, что негативно влияет на оптические и механические характеристики керамики. Кроме того, спекание при высокой температуре в течение длительного времени приводит к серьезному износу оборудования и высоким расходам электроэнергии. Одним из простых и эффективных способов снижения температуры и продолжительности спекания является использование спекающих добавок [2-10].

В настоящее время, при изготовлении прозрачной керамики из AlON , используют следующие спекающие добавки Y_2O_3 , La_2O_3 , MgO , SiO_2 , CaCO_3 , BaCO_3 , Al_2O_3 . Например, Y_2O_3 используют в качестве интенсификаторов спекания и понижают энергию активации процесса (за счет локального образования жидкой фазы на границах зёрен оксида алюминия) [2]. CaCO_3 , BaCO_3 используют для ускорения процесса массопереноса и диффузии [3]. La_2O_3 является ингибитором роста зёрен [4].

Спекающие добавки разделяют на однокомпонентные, двухкомпонентные и многокомпонентные. К однокомпонентным добавкам относятся Y_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaCO_3 , BaCO_3 . Среди их наиболее широко используется Y_2O_3 [5-7]. Согласно *Li Xibao* и др. [2] соответствующее количество добавки Y_2O_3 может снизить энергию активации электроимпульсного плазменного спекания и повысить активность спекания. Превышение концентрации Y_2O_3 выше 0,6 масс. % может привести к формированию вторичных фаз из системы $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Образование этих фаз приводит к понижению светопропускания. В работе [8] получения прозрачной керамики из AlON , в качестве спекающей добавки, использовали SiO_2 . Авторы утверждают, что добавление 0.15~0.55 мас. % диоксида кремния позитивно влияет на процесс спекания и способствует увеличению коэффициента зернограничной диффузии. *Feng Z.* и др [9] использовали в качестве спекающей добавки нанопорошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Применение нанопорошка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обеспечивает заполнение пустот между частицами порошка AlON и способствует интенсификации диффузионных процессов в ходе спекания.

К двухкомпонентным добавкам относятся $Y_2O_3-La_2O_3$ [11-12], Y_2O_3-MgO [13]. Влияние $Y_2O_3-La_2O_3$ было изучено в работе [14]. Авторы сообщают, что в процессе спекания ионы Y^{3+} действует как стимулятор, повышающий подвижность границ зерен и ускоряющий рост зерен, а La^{3+} действует как ингибитор, препятствующий аномальному росту зерен. Влияние $MgO-Y_2O_3$ изучали в работе [13]. Авторы обнаружили, что при спекании керамики из $AlON$, добавки MgO и Y_2O_3 переходят в жидкую фазу. Это способствует уплотнению и устранению пор.

К многокомпонентным добавкам относятся $Y_2O_3-La_2O_3-MgO$, $Y_2O_3-La_2O_3-MnO$ и $Y_2O_3-MgAl_2O_4-H_3BO_3$ и др. В работе [15] показано, что относительная плотность керамики $AlON$ при использовании многокомпонентной $Y_2O_3-La_2O_3-MgO$ выше, чем у аналогичной керамики, полученной с использованием двухкомпонентной добавки $Y_2O_3-La_2O_3$. Авторы предполагают, что присутствие ионов Y^{3+} и Mg^{2+} привело к подавлению роста зёрен и понижению пористости. *Guo H.* и др. [16] использовали многокомпонентную добавку $MnO-Y_2O_3-La_2O_3$ при изготовлении прозрачной керамики из $AlON$. Это позволило существенно понизить температуру спекания. В работе [17] авторы *Yang Shuixian* и др. использовали в качестве добавки $Y_2O_3-MgO-H_3BO_3$ при реакционном спекании прозрачной керамики из $AlON$. Авторы предположили, что введение $Y_2O_3-MgAl_2O_4-H_3BO_3$ приводит к уменьшению среднего размера зерна, устранению открытых пор и повышению относительной плотности керамики, поскольку образованию жидкой фазы из оксидов (B_2O_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO).

В таблице 1 представлены оптические характеристики образцов прозрачной керамики из $AlON$, полученных в работах [5-17].

Таблица 1

Коэффициент светопропускания образцов прозрачной керамики AlON с различными спекающими добавками

Лит.	Метод спекания	Спекающие добавки	Длина волны, нм	Коэффициент пропускания (толщина образца), %
[5]	Электроимпульсное плазменное спекание	Y_2O_3	3900	77.3(1.2 мм)
[8]	Горячее изостатическое прессование	SiO_2	2000	86(3.5 мм)
[9]	Свободное спекание	Al_2O_3	1500	81(2 мм)
[10]	Свободное спекание	$CaCO_3$	3700	83-85(2 мм)
[12]	Горячее изостатическое прессование	$Y_2O_3+La_2O_3$	1100	85 (4.2 мм)

Лит.	Метод спекания	Спекающие добавки	Длина волны, нм	Коэффициент пропускания (толщина образца), %
[13]	Реакционное спекание	$Y_2O_3 + MgO$	2000	80.3(2.0 мм)
[15]	Свободное спекание	$Y_2O_3 + La_2O_3 + MgO$	2000	80 (1 мм)
[16]	Свободное спекание	$Y_2O_3 + La_2O_3 + MnCO_3$	1100	32(1мм)
[17]	Реакционное спекание	$Y_2O_3 + MgAl_2O_4 + H_3BO_3$	600	81(4 мм)

Таким образом, в результате работы был проведен литературный обзор изготовления прозрачной керамики на основе AlON с применением различных спекающих добавок. Обнаружено, что для достижения высокого значения светопропускания керамики AlON традиционными методами без использования спекающих добавок представляется затруднительным. Установлено, что введение спекающей добавки позволяет получить меньше открытую пористость и более высокую относительную плотность, что обуславливает повышение прозрачности керамики на основе AlON.

Работа выполнена при поддержке Госзадания «Наука» FSWW-2023-0011 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, который поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yuan X. Y., et al. Fabrication of transparent AlON ceramics by solid state reaction sintering // J. Inorg. Mater. –2011. – Vol. 26(5). – P. 499–502.
2. Li Xibao., et al. Spark plasma sintering behavior of AlON ceramics doped with different concentrations of Y2O3 // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35(7). – P. 2027–2032.
3. Ren B. L. Pressureless sintering highly transparent AlON ceramics by using Ba²⁺ / Ca²⁺ as additive // Dalian Maritime University. – 2018. China.
4. Wang J., et al. Effect of Y2O3 and La2O3 on the sinterability of γ -AlON transparent ceramics // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35(1). – P 23–28.
5. Shan Y., et al. Highly infrared transparent spark plasma sintered AlON ceramics // Journal of Materials Research. – 2017. – Vol. 32(17). – P. 3279–3285.

6. Zgalat-Lozynskyy O., et al. Deformation Treatment in Spark Plasma Sintering Equipment and Properties of AlON-based Ceramic // *Journal of Materials Engineering and Performance*. –2022. –Vol 31(3). – P. 2575–2582.
7. Gentilman R. L., et al. Transparent aluminum oxynitride and method of manufacture // U.S. Patent №. 4520116. – 1985.
8. Feng Z., et al. A new and highly active sintering additive: SiO₂ for highly-transparent AlON ceramic // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 787. – P. 254–259.
9. Feng Z., et al. Pressureless sintering of transparent AlON ceramic with assimilable γ -Al₂O₃ as sintering promoting additives // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2022. – Vol. 105(5). – P. 3189–3196.
10. Shan Y., et al. Pressureless sintering of highly transparent AlON ceramics with CaCO₃ doping // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 157. – P. 148–151.
11. Wang J., et al. Effect of Y₂O₃ and La₂O₃ on the sinterability of γ -AlON transparent ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. –2015. – Vol. 35(1). – P. 23–28.
12. Chen F., et al. Hot isostatic pressing of transparent AlON ceramics with Y₂O₃/La₂O₃ additives // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015, – Vol. 650. – P. 753–757.
13. Qi S., et al. Reaction sintering of transparent aluminum oxynitride (AlON) ceramics using MgO and Y₂O₃ as co-additives // *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications Ltd. –2016. – Vol. 697. – P. 7–11.
14. Fabrichnaya O, Savinykh G, Schreiber G. Phase relations in the ZrO₂–La₂O₃–Y₂O₃–Al₂O₃ system: Experimental studies and phase modeling // *Journal of the European Ceramic Society*. –2013. – Vol. 33(1). – P. 37–49.
15. Zhang J., et al. Effect of Y₂O₃, La₂O₃ and MgO Co-Doping on Densification // *Microstructure and Properties of AlON Ceramics*. – 2017. – Vol. 08 (01). – P. 177–182.
16. Guo H., et al. Densification of AlON ceramics doped with Y₂O₃-La₂O₃-MnO additives at lower sintering temperature // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45(4). – P. 5080–5086.
17. Yang S, Li J, Guo H, et al. Reactive sintered highly transparent AlON ceramics with Y₂O₃-MgAl₂O₄-H₃BO₃ ternary additive // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 104(9). – P. 4304–4308