

На правах рукописи



Сенина Марина Олеговна

**Исследование влияния уплотняющих добавок
различного механизма действия на спекание
керамики из алюмомагниево-шпинели**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров в
Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Лемешев Дмитрий Олегович,
декан факультета технологии неорганических
веществ и высокотемпературных материалов
Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Шаяхметов Ульфат Шайхизаманович
заведующий кафедрой инженерной физики и
физики материалов инженерного факультета
Башкирского государственного университета

доктор технических наук
Перевислов Сергей Николаевич
старший научный сотрудник лаборатории
Кремнийорганических соединений и материалов
Ордена Трудового Красного Знамени Института
химии силикатов имени И.В. Гребенщикова
Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический
университет)»

Защита состоится «23» апреля 2020 г. в ____ час. ____ мин. на заседании
диссертационного совета Д.002.060.04 на базе Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: 119334, г. Москва,
Ленинский проспект, 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института (ИМЕТ РАН) и на
сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>. Автореферат диссертации размещен на
сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru>.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д.002.060.04



Ивичева С.Н.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В качестве материалов броневых назначения наиболее часто в настоящее время применяются металлы, сплавы, полимеры и керамика. с потенциалом в сторону возрастания интереса к керамике. Это связано с более высокими физико-механическими свойствами керамики, такими как твердость, модуль упругости, коэффициент трещиностойкости, прочность, износостойкость, способность работать при высоких температурах, электрическое сопротивление.

В качестве прозрачных средств защиты наиболее часто используется стекло. По сравнению со стеклом керамика обладает более высокими прочностными характеристиками, а также меньшей толщиной при одинаковом уровне защиты, что является более выгодным конструктивно.

Производство прозрачной керамики в Российской Федерации имеет меньшие темпы развития по сравнению со странами Европы, Америки и Азии.

На данный момент выделяются следующие основные компании по производству оптически прозрачной керамики: CoorsTek Inc. (США), Surmet Corporation (США), II-VI Optical Systems (США), CILAS (Франция), CeramTec-ETEC GmbH (Германия). Прозрачную керамику производят и выпускают в основном для двух областей применения: лазерные технологии и средства броневой защиты.

Компания CoorsTek производит прозрачную броню из поликристаллического оксида алюминия (Al_2O_3). На основе корунда компанией CeramTec разработан прозрачный материал PERLUCOR, который обладает рядом исключительных механических, химических, термических и оптических свойств (светопропускание более 80 %). Керамика PERLUCOR может противостоять динамическому воздействию пули, большой ударной силы. PERLUCOR обладает в 3-4 раза большей твердостью и прочностью, чем стекло. Другие уникальные свойства включают высокую термостойкость материала, что делает его пригодным для использования при температурах до 1600 °С, а также его чрезвычайно высокую химическую стабильность. Разработка PERLUCOR позволила добиться экономии веса более чем на 30 % по сравнению с обычными системами пуленепробиваемого стекла.

Компания Surmet Corporation предлагает бронекерамику из шпинели, но основная линейка представлена керамикой из оксинитрида алюминия $Al_{23-1/3x}O_{27+x}N_{5-x}$ (ALON), представляющего из себя сверхтвердый современный прозрачный керамический материал, изготовленный методом порошковой обработки. По заверениям производителя он использовался во многих системах защиты и может производиться в больших габаритах. Обладает высокой оптической передачей (> 85 %) в диапазоне длин волн от ближнего ультрафиолетового до среднего инфракрасного (0,25-4,00 мкм). Для него характерны высокая однородность показателя преломления на больших объемах материала, а также высокая твердость, устойчивость к царапинам, химическая стойкость и высокая прочность.

Существенной проблемой при изготовлении прозрачной керамики из вышеописанных соединений является необходимость применения специального дорогостоящего оборудования для проведения процессов горячего прессования и горячего изостатического прессования, что в значительной мере удорожает производство таких материалов. Кроме того, данными методами невозможно произвести материалы крупных габаритных размеров.

В последние годы многие исследователи все больше работ проводят с еще одним перспективным материалом для прозрачной бронезащиты – алюмомагниевого шпинелью $MgAl_2O_4$ (АМШ).

Керамика из шпинели в сравнении со своими конкурентами обладает более высоким светопропусканием в видимых, ИК- и радиодиапазонах спектра. Кроме вышеописанных преимуществ, алюмомагниева шпинель более технологически простая в производстве из-за большей доступности сырьевых компонентов, простоты синтеза исходного порошка и возможности применения менее дорогостоящего оборудования при производстве.

Однако на настоящий момент синтез прозрачной керамики из алюмомагниева шпинели также осуществляется с использованием метода горячего прессования при достаточно высоких температурах, в некоторых случаях более высоких по сравнению с керамикой из оксинитрида алюминия и корунда.

Для получения высокоплотной прозрачной керамики широко применяется использование спекающих добавок, которые позволяют также снизить температуру спекания и повысить энергоэффективность процесса. В общем случае действие подобных добавок для прозрачной керамики достаточно хорошо изучено, однако, виды уплотняющих добавок и их влияние на свойства керамики из алюмомагниева шпинели рассматривалось ранее не так широко, поэтому данный вопрос представляет интерес.

Увеличение прочностных и оптических характеристик совместно с снижением температуры спекания керамики из алюмомагниева шпинели несомненно является актуальным вопросом современного материаловедения.

Цель работы заключается в выявлении закономерностей уплотнения керамики на основе алюмомагниева шпинели при спекании в вакууме путем применения спекающих добавок различного механизма действия: испаряющаяся добавка оксид бора B_2O_3 , образующий твердый раствор со шпинелью оксид галлия Ga_2O_3 , добавка комбинированного действия фторид лития LiF.

Для достижения поставленной цели были определены следующие **задачи** исследования:

1. Разработка технологии синтеза порошков алюмомагниева шпинели стехиометрического состава методами обратного совместного осаждения и термического синтеза из солей и гидроксидов магния и алюминия;
2. Исследование влияния различных способов введения уплотняющих добавок в шихту на структуру и свойства получаемой керамики;
3. Изучение влияния концентрации спекающих добавок на фазовый состав, структуру и свойства получаемой керамики;
4. Установление влияния режимов термической обработки заготовок в вакууме на структуру и свойства керамики из алюмомагниева шпинели;
5. Выявление параметров, оказывающих влияние на светопропускание керамики на основе АМШ со спекающими добавками.

Научная новизна

1. Выявлено действие спекающей добавки комбинированного типа LiF, которая изменяет механизм спекания с твердофазного на жидкофазный на начальных стадиях, что, в свою очередь, приводит к интенсификации процессов массопереноса и припекания частиц, обеспечивающих получение плотной керамики.

2. Определена концентрация оксида галлия и фторида лития в алюмомагниева шпинели, позволяющие получать стабильные монофазные твердые растворы с кубическим типом кристаллической решетки, позволяющие создавать прозрачную керамику на основе АМШ, а также оптимальная концентрация оксида бора, способствующая образованию более плотной структуры керамики из шпинели.

3. Показано, что добавки, действующие по разным механизмам: испаряющемуся (B_2O_3), дефектообразованию зачет формирования твердого раствора (Ga_2O_3) и комбинированному (LiF), способствуют образованию плотной структуры керамики, однако наибольшей влияние на спекание оказывает добавка комбинированного действия.

4. Установлена взаимосвязь между дефектностью частиц порошка исходной шихты, обусловленной способом синтеза компонентов, и структурой получаемой керамики. В случае использования при спекании добавки LiF, положительное действие оказывает меньшая дефектность частиц шихты, полученной методом термолиза, что можно связать с равномерным смачиванием поверхности расплавом и большей скоростью стягивания частиц.

Практическая значимость работы

1. Установлено влияние метода получения и температур синтеза на параметр решетки алюмомагниевого шпинели. Подобраны технологические решения обработки порошков, удовлетворяющих требованиям для создания прозрачной керамики, методами термолиза солей и гидроксидов, а также получения прекурсора керамики методом обратного гетерофазного соосаждения (соосаждение из нитрата магния и алюминия/термический синтез из основного карбоната магния и гидроксида алюминия, температура 1200 °С, выдержка 2 ч).

2. Выявлено характеристическое влияние на керамические свойства материала на основе АМШ добавок V_2O_5 и LiF, действующих по испаряющемуся механизму. Определены концентрации, позволяющие добиться максимального уплотнения: 9,6 мол. % (5,0 мас. %) V_2O_5 , 12,3 мол. % (2,5 мас. %) LiF ($T_{обж}=1750$ °С).

3. Установлено влияние концентрации и способа введения в шихту спекающей добавки Ga_2O_3 . Определены технологические параметры, подходящие для использования оксида галлия в качестве уплотняющей добавки для алюмомагниевого шпинели (введение спекающей добавки после синтеза АМШ, концентрация ≥ 5 мол. % Ga_2O_3).

4. Результаты проведенных исследований были использованы при выполнении гранта РФФИ по проекту № 18-33-00507.

5. Результаты работы нашли применение при проведении учебного процесса, организации обучения бакалавров по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология и магистров по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология на кафедре Химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВО «РХТУ имени Д.И. Менделеева».

На защиту выносятся

1. Методы синтеза порошков алюмомагниевого шпинели с использованием обратного гетерофазного соосаждения и термического синтеза. Влияние способа и параметров синтеза на структурные характеристики порошков АМШ.

2. Влияние способа введения спекающих добавок в шихту на структуру и свойства получаемой керамики из $MgAl_2O_4$.

3. Введение в качестве уплотняющей добавки оксида бора. Исследование влияния концентрации V_2O_5 и режимов термообработки изделий с использованием данной добавки на свойства керамик из шпинели, рассмотрение механизма действия оксида бора при использовании его в технологии керамики из АМШ.

4. Исследование взаимодействия оксида галлия и алюмомагниевого шпинели. Применение Ga_2O_3 в качестве модификатора. Исследование концентрации добавки на свойства керамики на основе $MgAl_2O_4$.

5. Результаты исследования по введению фторида лития как уплотняющей добавки, выявление закономерностей влияния концентрации LiF на спекание и свойства изделий из АМШ, исследование механизма действия фторида лития при использовании его в технологии керамики из алюмомагниевого шпинели.

Апробация работы

Результаты исследования представлены на Всероссийских и международных конференциях: V Международной конференции по химии и химической технологии, г. Ереван, 2017 г.; конкурсе научно-технических работ молодых сотрудников предприятий, научных и учебных заведений «Инженеры будущего-2017» в рамках «XV Международной конференции огнеупорщиков и металлургов», НИТУ «МИСиС»,

г. Москва, 2017 г.; Всероссийской молодежной научно-практической конференции с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы», г. Улан-Удэ, 2017 г.; III Всероссийской (XVIII) молодежной научной конференции «Молодёжь и наука на Севере», г. Сыктывкар, 2018 г.; 13-й Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», г. Минск, 2018 г.; VI Международной научной конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии», г. Тиват, 2018 г.; VI Международной научной конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии», г. Минск, 2018 г.; Всероссийском форуме молодых ученых по химии и химической технологии, г. Москва, 2018 г.; XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2019»; VI Международной конференции «Химии и химическая технология», г. Ереван, 2019 г.

Публикации

По материалам работы опубликованы 3 работы в научных изданиях, рецензируемых ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, 5 работ в научных изданиях, рецензируемых Web of Science и Scopus, а также в тезисах 9 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, выводов, списка литературы.

Материал диссертации изложен на 140 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц, 99 рисунков и 15 формул. Список литературы включает 86 источников.

Благодарности

Автор выражает благодарность коллективу кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, к.т.н. доценту кафедры общей технологии силикатов РХТУ им. Д. И. Менделеева А. В. Макарову, заведующему лабораторией инструментальных методов исследования РФЦСЭ при Минюсте РФ М. М. Виноградовой и ведущему государственному судебному эксперту лаборатории инструментальных методов исследования РФЦСЭ при Минюсте РФ И. Б. Афанасьеву за помощь в проведении исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Актуальность данной диссертационной работы обоснована повышенным интересом к прозрачным материалам броневое назначения, в частности, на основе прозрачной керамики. Современное состояние технологии прозрачной керамики требует решения вопроса о снижении температур спекания и, соответственно, снижении стоимости изделий, а также повышении уровня светопропускания и прочностных характеристик прозрачных керамических материалов. На основании актуальности сформулированы цель и задачи исследования, показана и аргументирована научная новизна работы и ее практическая значимость.

Глава 1. Литературный обзор

В данной главе показано современное состояние развития рынка прозрачной бронекерамики и основные конкурентноспособные решения проблем создания прозрачных материалов броневое назначения.

Показано, что наиболее важным технологическим переделом при получении прозрачной керамики является синтез порошков основного соединения. Подробно

рассмотрены основные методы синтеза нанодисперсных порошков алюмомагниевого шпинели. Выявлено, что для дальнейшего применения порошков для создания прозрачной шпинели наиболее перспективными с точки зрения оборудования, температурного режима и воспроизводимости являются термический синтез из солей и гидроксидов магния и алюминия и способ обратного совместного гетерофазного осаждения солей магния и алюминия. Показаны закономерности формирования структуры алюмомагниевого шпинели.

Обусловлена необходимость введения спекающих добавок. Проанализированы виды и механизмы действия соединений, находящихся применение при создании керамики на основе АМШ. Определены наиболее актуальные на настоящий момент уплотняющие добавки с различным механизмом действия: B_2O_3 – испаряющийся механизм, Ga_2O_3 – образование твердого раствора, LiF – комбинированный механизм.

На основании аналитического обзора литературы определены основные цели и задачи работы.

Глава 2. Цели, задачи, направления исследования

Сформулирована цель диссертационной работы. Поставлены задачи, необходимые для достижения цели.

Приводится перечень сырьевых материалов и описывается обоснование их выбора, а также характеристики исходных компонентов. Для получения прекурсора шпинели соосаждением применялись водные нитраты магния и алюминия марки «Ч», для получения порошков термическим синтезом использовали основной карбонат магния и водный нитрат алюминия марки «Ч». Осаждение солей проводили в раствор-осадитель – водный раствор аммиака марки «А». Смешение, помол порошков и введение добавок мокрым способом осуществляли с применением в качестве диспергирующей среды технического ацетона квалификации «ОСЧ» или технического спирта марки «А». В качестве спекающих добавок применяли борный ангидрид и фтористый литий марки «Л12», и галлий азотнокислый квалификации «ОСЧ». При формовании заготовок полусухим прессованием временной технологической связкой служил парафин («П-2»), который растворяли в углероде четыреххлористом («ХЧ»).

Перечислены методики исследования порошков алюмомагниевого шпинели и полученных керамических изделий: определение потерь при прокаливании порошков согласно ГОСТ 3594.15-93; определение средней плотности и открытой пористости согласно ГОСТ 24409-80 (с Изменениями N 1, 2, 3, 4); дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на установке Q-1500D, системы Paulig-Paulig-Erdey, количественная обработка производили в программе «ЭКОХРОМ»; анализ микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan MIRA III XMU; элементный анализ выполняли на рентгенофлуоресцентном анализаторе «Orbis PC» фирмы «EDAX», оснащенном рентгеновской трубкой с родиевым (Rh) анодом, поликапиллярной рентгеновской линзой и сменными коллиматорами, фильтрами первичного рентгеновского излучения из алюминия разной толщины (Al), титана (Ti), родия (Rh) и ниобия (Nb), а также SDD-детектором рентгеновского излучения, позволяющим определять элементы в диапазоне от натрия до урана включительно; рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный анализ на приборе ДРОН-3М, обработку результатов осуществляли с помощью программы Crystallographica, а также с помощью программы «Match!» Crystal Impact v.3.8.1.143 с дополнительной расчетным модулем FullProf Suite; дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с помощью высокотемпературного синхронного термоанализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter; просвечивающую электронную микроскопию проводили на микроскопе LEO912 AB OMEGA; гранулометрическое исследование проводили с использованием лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoTec, фирма Fritch; измерение линейного термического расширения проводили на dilatометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью NETZSCH; светопропускание определяли на спектрофотометре

Shimadzu UV-3600. UV-VIS-NIR в диапазоне длин волн 200-800 нм; микротвердость определяли на приборе Micro-hardness Tester 401/402 MVD (Shanghai).

Глава 3. Получение керамики на основе алюмомагниевои шпинели

Рассмотрены методы получения порошков алюмомагниевои шпинели. Изучено влияние спекающих добавок различного механизма на свойства керамики из $MgAl_2O_4$.

Глава 3.1. Синтез порошков алюмомагниевои шпинели

При получении прозрачного поликристаллического материала особое внимание уделяется синтезу исходных порошков, как одной из определяющих стадий процесса. В случае прозрачной керамики из алюмомагниевои шпинели обязательным условием является стехиометричный состав порошка, а также высокая дисперсность и активность к спеканию. При несоблюдении этих требований получить плотную беспористую керамику практически невозможно.

Глава 3.1.1. Получение порошков АМШ термическим синтезом

Проведен ряд синтезов порошков алюмомагниевои шпинели в диапазоне температур от 900 до 1200 °С.

Результаты РФА (рис. 1 (а-г)) позволяют проследить четкую закономерность полноты прохождения шпинелеобразования с увеличением температуры синтеза.

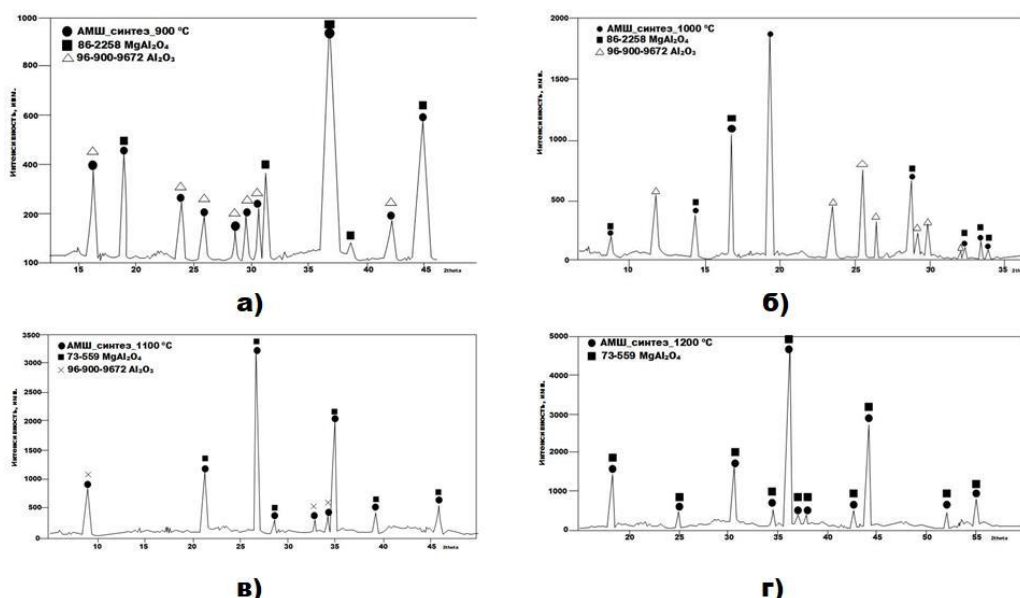


Рис. 1 – Рентгенограммы порошков АМШ, синтезированных при:
а) 900 °С, б) 1000 °С, в) 1100 °С, г) 1200 °С.

При температуре 900 °С наблюдается образование шпинели, но, кроме этого, фиксируются в большом количестве рефлексы, соответствующие фазе оксида алюминия, что свидетельствует о неполной кристаллизации шпинели. С повышением температуры содержание фазы оксида алюминия уменьшается. При 1200 °С порошок представлен единственной фазой алюмомагниевои шпинели стехиометрического состава.

На рис. 2 (а-в) показана микроструктура порошков, синтезированных при температурах 1000-1200 °С. Полученные порошки имеют полифракционный состав. Имеется большое количество агломератов сферической формы размером 20-50 мкм. Кроме этого, в порошке присутствуют агрегаты пластинчатой формы сравнительно небольших размеров (2-10 мкм).

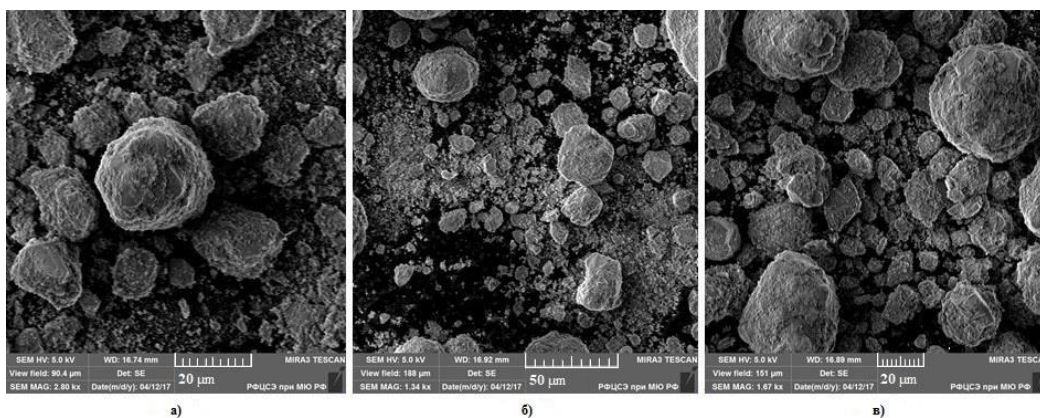


Рис. 2 – Фотографии микроструктуры порошков шпинели, полученных при:
а) 1000 °С; б) 1100 °С; в) 1200 °С.

Полученное распределение частиц может положительно сказываться на прозрачности получаемого материала. Следует отметить, что температура синтеза не оказывает сильного влияния на структуру получаемого порошка, что позволяет сделать вывод о нецелесообразности дальнейшего увеличения температуры термообработки. μ

Глава 3.1.2. Получение порошков АМШ методом соосаждения

Аналогично с термическим синтезом можно наблюдать образование фазы алюмамагнезиальной шпинели при температуре 1200 °С, тогда как при температурах 1000 и 1100 °С присутствуют отдельные фазы периклаза и корунда (рис. 3 (а-в)).

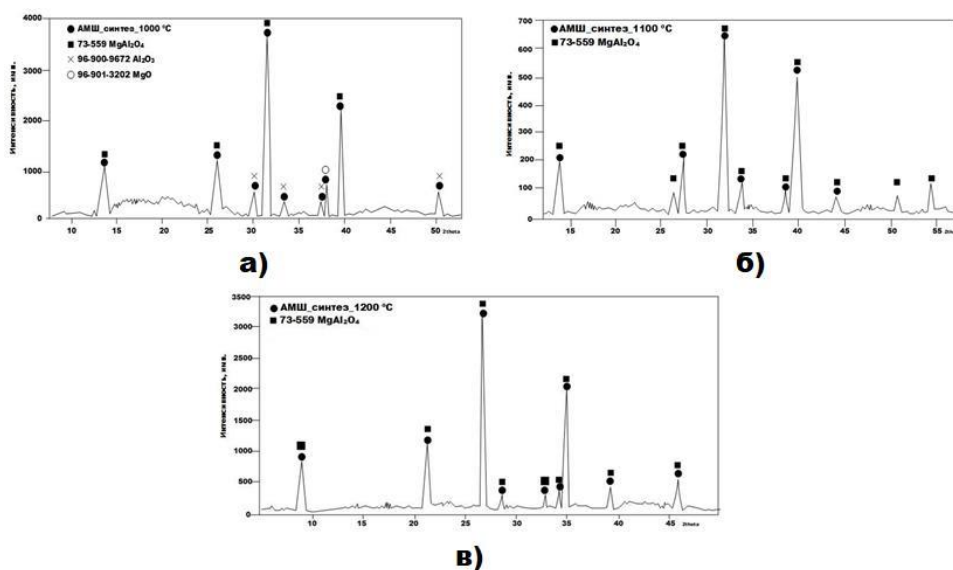


Рис. 3 – Рентгенограммы порошков АМШ, синтезированных при:
а) 1000 °С, б) 1100 °С, в) 1200 °С.

Структура порошков, полученных при 1000, 1100 и 1200 °С показана на рисунке 4 (а-в).

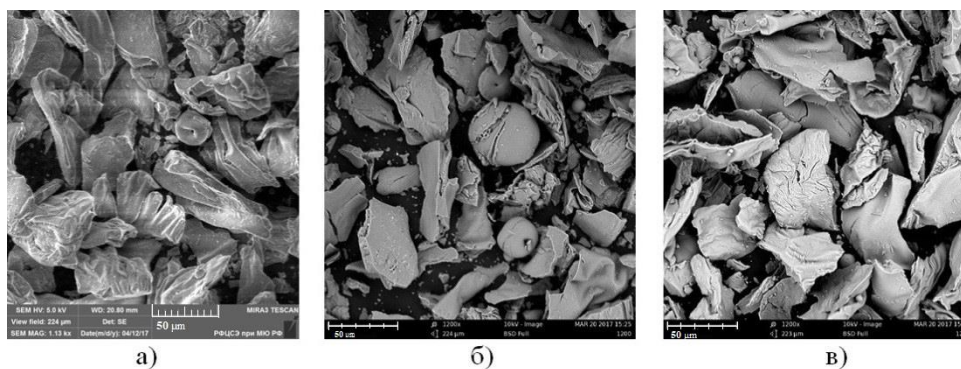


Рис. 4 – СЭМ-изображение микроструктуры порошков шпинели, полученных при различных температурах: а) 1000 °С; б) 1100 °С; в) 1200 °С.

После синтеза порошки также представляют собой агломераты. При температуре синтеза 1000 °С агрегаты имеют преимущественно изометричную форму, но значительная их часть не имеет четкой геометрии, что свидетельствует о неполноте прохождения процесса кристаллизации. Порошки, полученные при 1100 и 1200 °С не имеют значительных отличий в структуре, однако при оценке комплекса исследований (фазового состава и микроструктуры), можно сделать вывод о том, что целесообразным является проведение синтеза при более высокой температуре. Частицы порошка в этом случае имеют изометричную форму, размер 20-100 мкм. Также встречаются сферолиты размером около 40-50 мкм.

На рис. 5 показана микроструктура порошков, синтезированных при 1200 °С.

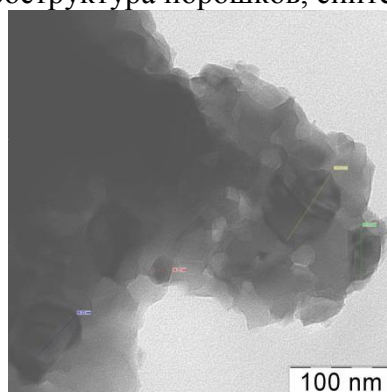


Рис. 5 – ПЭМ-изображение порошка АМШ, температура синтеза 1200 °С.

По результатам просвечивающей электронной микроскопии можно сделать вывод, что порошок, полученный при осаждении, агломерирован и состоит из кристаллов неправильной формы размером до 80 нм.

Определение параметров кристаллической решетки по методу Ритвельда показало, что при увеличении температуры синтеза как в случае термолиза, так и в случае соосаждения происходит увеличение параметра решетки, что свидетельствует о совершенствовании структуры шпинели. Данные о параметрах решетки и плотности приведены в табл. 1.

Табл. 1 – Параметры кристаллической решетки и рентгенографическая плотность порошков АМШ, полученных при разных температурах.

Метод синтеза порошка	$T_{\text{син}}=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{син}}=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{син}}=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	$a, \text{ \AA}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$a, \text{ \AA}$	$\rho, \text{ г/см}^3$	$a, \text{ \AA}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
Осаждение	8,0704	3,59	8,0726	3,59	8,0831	3,58
Термолиз	8,0712	3,59	8,0745	3,59	8,0832	3,58

Для определения спекаемости порошков, полученных разными методами, произведен обжиг в вакууме. Влияние температуры обжига на керамические свойства полученных образцов показано на рисунке 6 (а, б).

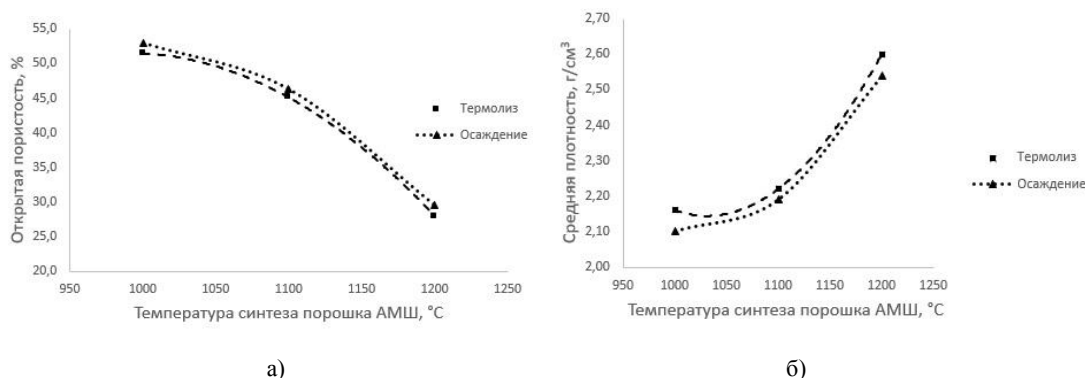


Рис. 6 – Открытая пористость и средняя плотность керамики из АМШ при различных температурах синтеза порошка шпинели.

Исходя из полученных зависимостей, можно сделать вывод, что увеличение температуры синтеза исходного порошка способствует лучшему спеканию и получению более плотного материала.

Глава 3.2. Керамика из алюмомагниевого шпинели с добавкой оксида бора

Порошок АМШ получали термолизом из смеси основного карбоната магния и гидроксида алюминия.

Добавку оксида бора вводили сухим способом в планетарной мельнице в течение 15 мин при соотношении материал:мельющие тела 1:3 и мокрым способом в среде ацетона 15 мин при соотношении материал:мельющие тела:ацетон, равном 1:3:2.

Выявлено, что мокрый способ введения оксида бора в шихту позволяет получать более плотные изделия, что может быть связано с равномерностью распределения добавки в объеме материала.

Обжиг образцов проводили при температурах 1650, 1700 и 1750 °С. Температура обжига 1650 °С не является достаточной для высокого уровня уплотнения. На рисунке 7 (а, б) представлены результаты определения керамических свойств полученных образцов керамики.

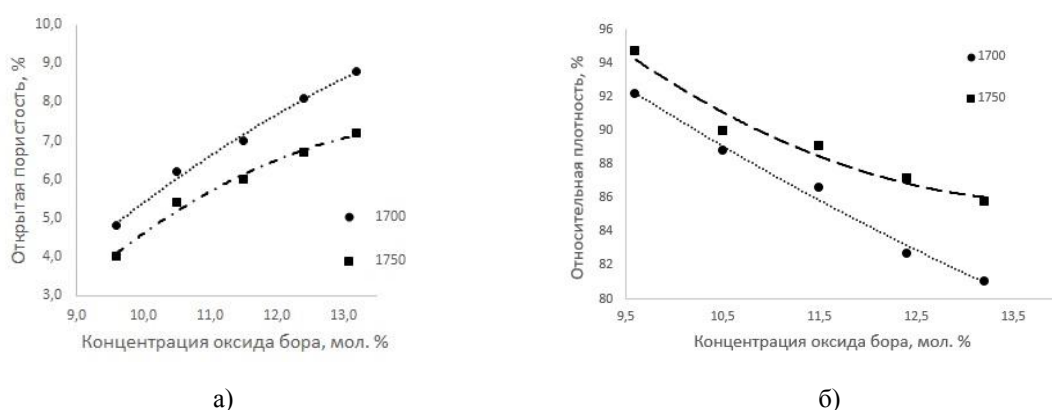


Рис. 7 – Влияние концентрации оксида бора и температуры обжига на открытую пористость (а) и относительную плотность (б).

При увеличении концентрации оксида бора с 9,6 мол % (5,0 мас. %) до 13,2 мол. % (7,0 мас. %) происходит уменьшение открытой пористости и увеличение относительной

плотности. Повышение температуры также положительно сказывается на свойствах изделий, позволяя получить более плотную структуру материала.

На рис. 8 представлена микроструктура образца, обожженного при 1750 °С.

Проанализировав микроструктуру порошка АМШ, обожженного при 1750 °С, можно сделать вывод, что структура керамики сформирована не полностью – материал представлен преимущественно кубическими зёрнами, однако также присутствуют кристаллы неправильной формы и небольшое количество межкристаллических пор, что негативно сказывается на светопропускании образцов. Относительная плотность полученной керамики составляет 95 %.

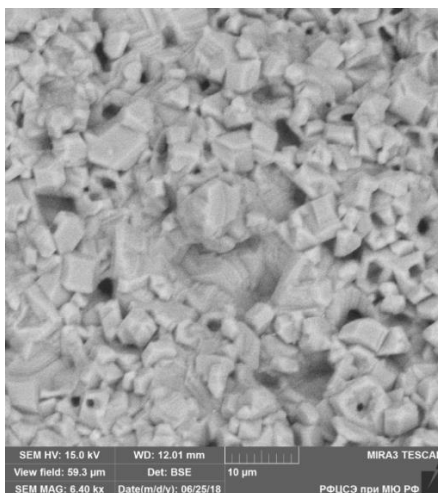


Рис.8 – Фотографии микроструктуры АМШ с добавкой 9,6 мол. % V_2O_3 после обжига в вакууме при 1750 °С.

Для полной оценки влияния способа синтеза исходных компонентов на структуру керамики также проводили исследования с порошком шпинели, полученным методом обратного соосаждения.

Обжиг образцов производился аналогичным образом, что и случае порошка, полученного термолизом: в среде вакуума, температура термообработки 1700 и 1750 °С с выдержкой при максимальной температуре 3 ч.

На рис. 9 представлены результаты определения свойств такой керамики.

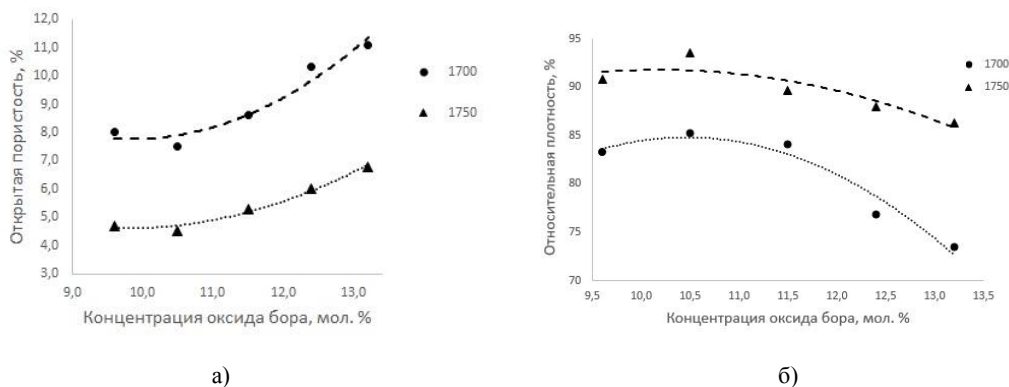


Рис. 9 – Влияние концентрации оксида бора и температуры обжига на открытую пористость (а) и относительную плотность (б).

При увеличении концентрации V_2O_3 с 9,6 до 10,5 мол. % происходит уплотнение материала, а затем наблюдается значительный рост открытой пористости и уменьшение относительной плотности, который связан с образованием значительного количества пор при испарении добавки.

На рис. 10 представлена микроструктура керамики после обжига с концентрацией добавки оксида бора 10,5 мол. %, обожженной при 1700 и 1750 °С.

Микроструктура керамики после обжига является неоднородной и преимущественно состоит из кристаллов неправильной формы размером до 20 мкм, присутствуют кристаллы кубической формы, размер до 10 мкм. Также отмечается наличие межкристаллических пор размером до 10 мкм и внутрикристаллических пор размером до 1 мкм, что не позволяет получить высокие показатели светопропускания.

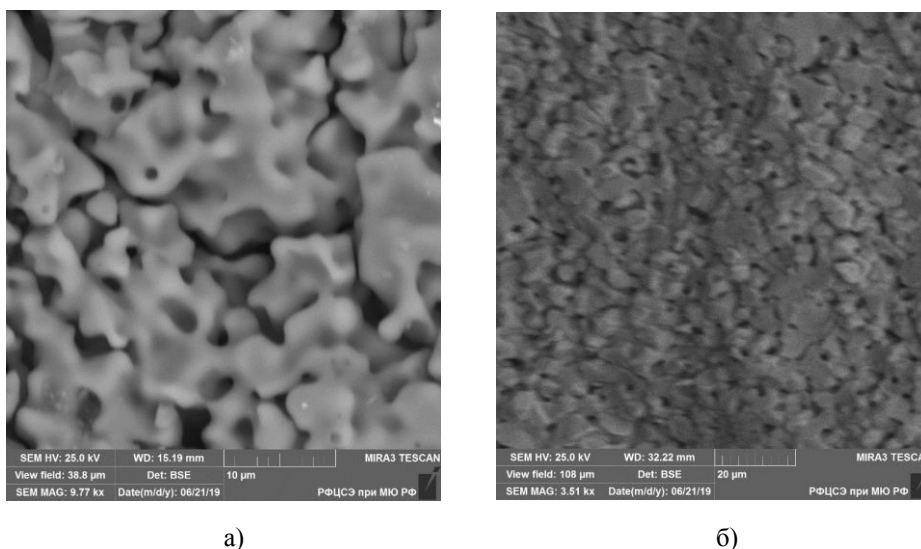


Рис. 10 – Фотография микроструктуры образцов с добавкой 10,5 мол. % B_2O_3 , обожженных при 1700 °С (а) и 1750 °С (б).

В результате проведенных исследований выявлено, что лучшими свойствами обладает керамика из алюмомагниево-шпинели, в случае получения шпинели методом соосаждения, с добавкой оксида бора в количестве 10,5 мол. %. С увеличением температуры обжига значительно снижается пористость и повышается плотность образцов, что говорит о благоприятном влиянии повышения температуры ввиду улучшения спекания частиц. Относительная плотность составила 94 %.

По данным, приведенным на рис. 11 (а, б) можно провести сравнительный анализ между методами синтеза порошков и оптимальными концентрациями добавки, используемыми в работе.

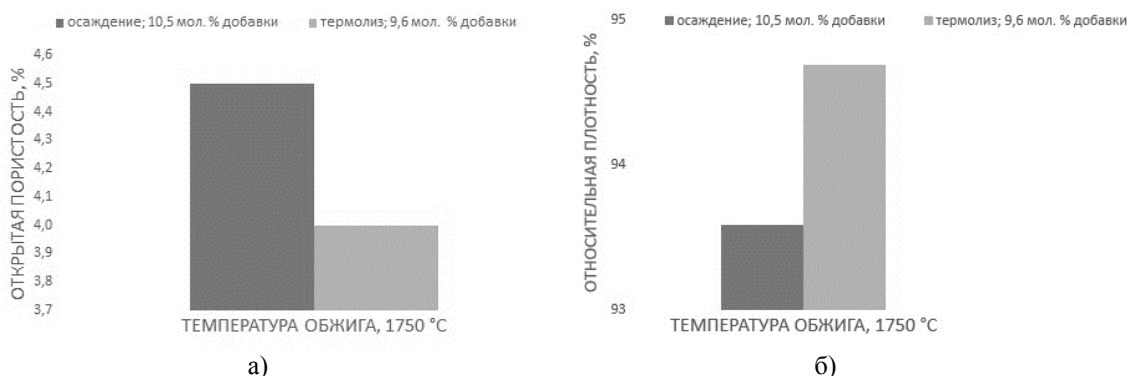


Рис. 11 – Результаты определения открытой пористости (а) и относительной плотности (б) образцов с различным методом синтеза и содержанием добавки, обожженных при 1750 °С.

Порошки, полученные методом термического синтеза, позволяют получать более плотную керамику при меньшей концентрации оксида бора при условии равных температур синтеза и температур обжига. По-видимому, это связано, с меньшей дефектностью поверхности частиц порошка после термического синтеза и, как следствие,

более равномерным покрытием частиц расплавом оксида бора и лучшим стягиванием. Таким образом, термолит является более предпочтительным методом в целях получения плотной прозрачной керамики.

Глава 3.3. Керамика из алюмомагнезиевой шпинели с добавкой оксида галлия

Добавку в виде соли нитрата галлия в количестве 5,0 мол. % и 7,0 мол. % двумя способами: в синтезированный порошок АМШ и в прекурсор после соосаждения нитратов магния и алюминия. Обжиг проводили при температурах 1700 и 1750 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 3 ч.

Влияние концентрации добавки оксида галлия на свойства керамики из алюмомагнезиевой шпинели, полученной при температуре обжига 1700 °С представлено в табл. 2.

Табл. 2 – Свойства керамики, полученной при температуре обжига 1700 °С.

Концентрация легирующей добавки (Ga ₂ O ₃), мол. %	Средняя (кажущаяся) плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Открытая пористость, P _o , %
5,0	2,16	60	13,2
7,0	2,21	62	11,0

Анализируя полученные данные, можно отметить, что материал с большим количеством добавки обладает лучшими свойствами. Однако дальнейшее увеличение содержания оксида галлия приводит к ухудшению свойств керамики в связи с нарушением стабильности твердого раствора и образованию нескольких фаз в материале, поэтому последующие исследования проводили на образцах, содержащих 7,0 мол. % добавки.

В табл. 3 и 4 приводится влияние на свойства керамики температур обжига и метода введения оксида галлия в шихту.

Табл. 3 – Свойства керамики с 7,0 мол. % Ga₂O₃, с разной температурой термообработки.

Температура, °С	Средняя (кажущаяся) плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Открытая пористость, P _o , %
1700	2,21	62	11,0
1750	3,24	91	4,5

Табл. 4 – Свойства керамики, полученной при температуре обжига 1750 °С.

Концентрация Ga ₂ O ₃ – 7,0 мол. %. Способ введения	Средняя (кажущаяся) плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Открытая пористость, P _o , %
В прекурсор шпинели	3,20	89	5,6
В синтезированный порошок шпинели	3,24	91	4,5

На рис. 12 представлен РФА образца после обжига при 1750 °С. По данным рентгенограммы, добавка оксида галлия образовала твердый раствор переменного состава со шпинелью.

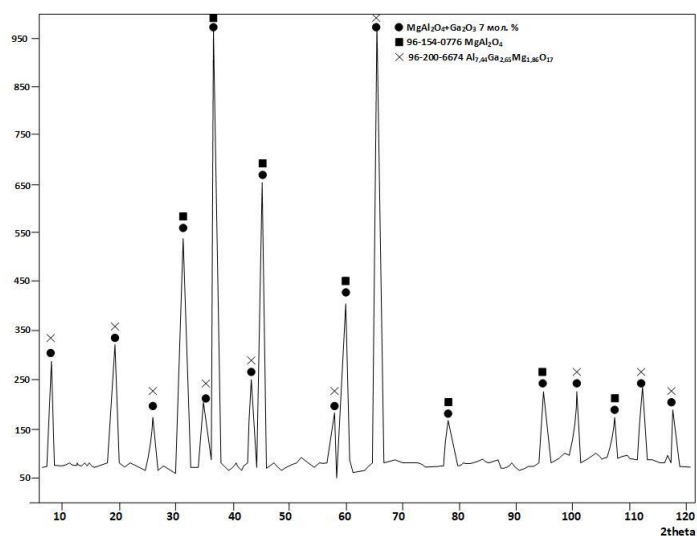


Рис. 12– Дифрактограмма образца из шпинели, легированной 7,0 мол. % оксида галлия.

На рис. 13 представлена фотография микроструктуры образца из алюмомагнезиальной шпинели, легированной 7,0 мол. % оксида галлия, введенного после синтеза шпинели.

Структура алюмомагниево-галлиево-шпинели со спекающей добавкой оксида галлия сформирована не полностью. Форма кристаллов изометричная, с окатанными гранями. Размеры кристаллов варьируются от 5 до 20 мкм. Присутствует межкристаллическая пористость с размером пор до 10 мкм.

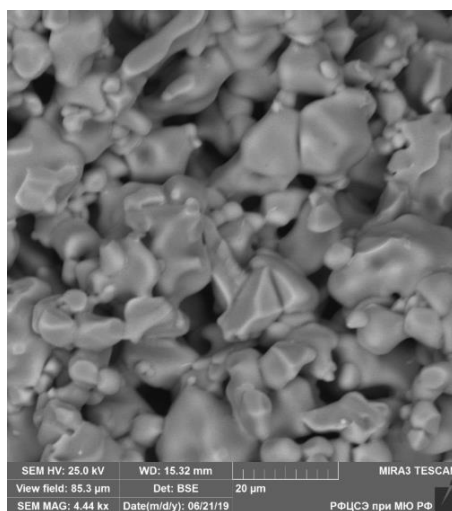


Рис. 13 – Фотографии микроструктуры порошка шпинели, легированной 7,0 мол. % оксида галлия.

Анализ полученных свойств позволяет сделать вывод, что более выгодным является способ введения спекающей добавки в уже синтезированный порошок АМШ, так как при таком методе удается получить более плотную керамику. Также предпочтительнее применение более высокой температуры обжига.

Глава 3.4. Керамика из алюмомагниево-галлиево-шпинели с добавкой фторида лития

В порошок шпинели вводили различное количество уплотняющей добавки LiF: 2,6; 5,1; 7,7; 12,3; 15,0; 16,0; 18,3; 20,2 мол. % (0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 мас. % соответственно). Введение добавки производили двумя способами: мокрым способом в среде спирта при соотношении материал:мельющие тела:спирт, равном 1:3:2, и сухим при соотношении материал:мельющие тела, равном 1:3. Мокрый способ введения показал

лучшие свойства получаемых изделий. Обжиг проводили при температурах 1650, 1700 и 1750 °С с выдержкой при конечной температуре в течение 3 ч.

При температуре 1650 °С не удается получить высокоплотный материал, поэтому следующим шагом в работе рассматривается повышение температуры обжига. Результаты определения свойств керамики показаны на рисунке 14 (а, б).

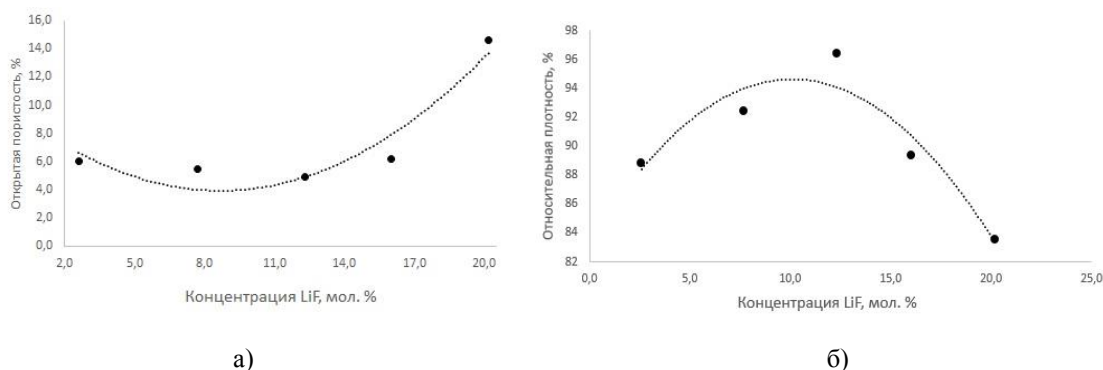


Рис. 14 – Влияние концентрации добавки LiF на свойства керамики из АМШ, температура обжига 1700 °С.

По данным проведенных обжигов можно сделать вывод о том, что оптимальная концентрация фторида лития, при которой достигнуто максимальное уплотнение, в обоих случаях составляет 12,3 мол. %. Следует также отметить положительное влияния увеличения температуры обжига.

На рис. 15 представлена фотография микроструктуры образца, обожженного при 1750 °С с добавкой фторида лития в количестве 12,3 мол. %.

При увеличении температуры с 1700 до 1750 °С происходит увеличение средней плотности с 3,32 г/см³ до 3,45 г/см³ и уменьшение открытой пористости с 4,9 % до 3,5 %.

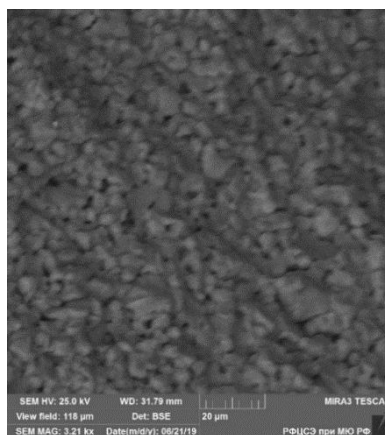


Рис. 15 – Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов со спекающей добавкой в количестве 12,3 мол. % после обжига при 1750 °С.

На рис. 16 показан образец керамики с добавкой фторида лития в количестве 12,3 мол. % после обжига при 1750 °С.

Относительная плотность такой керамики равна 96 %. Полученный образец обладает невысоким уровнем светопропускания, что может быть связано с наличием пор в материале.

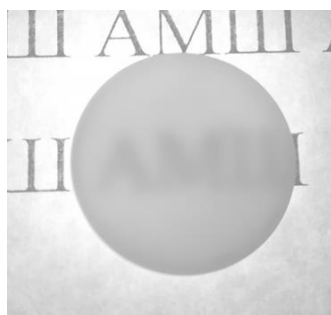


Рис. 16 – Образец керамики из АМШ, добавка LiF 12,3 мол. %, температура обжига 1750 °С.

В дальнейшем целесообразным является регулирование параметров синтеза порошка-прекурсора шпинели, а также более точное определение концентрации спекающей добавки, возможно, с шагом 0,01 %.

Выводы

1. В результате работы выявлено влияние температуры синтеза порошка на параметр кристаллической решетки, фазовый состав и микроструктуру алюмомагниевого шпинели. При увеличении температуры с 1000 до 1200 °С наблюдается увеличение параметра решетки, что приводит к совершенствованию структуры. Определены технологические параметры синтеза порошков алюмомагниевого шпинели стехиометрического состава (температура 1200 °С, выдержка 2 ч), позволяющие получать порошки, удовлетворяющие требованиям для создания прозрачной керамики.

2. Установлено, что синтез АМШ методом термолиза из солей и гидроксидов по сравнению с предварительным получением прекурсора шпинели способом обратного соосаждения дает возможность получения менее дефектных порошков, что в данном случае является преимуществом, так как обеспечивает равномерное распределение вводимых добавок.

3. Определены характеры зависимостей физико-химических свойств керамики на основе АМШ от концентрации спекающих добавок. Выявлено и подтверждено, что V_2O_5 действует по испаряющемуся механизму и не образует соединений с основной фазой, активируя процесс спекания по жидкофазному механизму на начальных стадиях.

4. Выявлено, что Ga_2O_3 образует твердый раствор с MgAl_2O_4 , что позволяет интенсифицировать спекание и получить более плотный материал. Изучено влияние концентрации и способа введения добавки Ga_2O_3 на пористость и плотность керамики. Установлено и подтверждено, что увеличение концентрации оксида галлия в твердом растворе параллельно с увеличением температуры обжига приводит к снижению открытой пористости и повышению средней плотности керамики за счет более интенсивных процессов диффузионного массопереноса на границах зерен и сдерживающего влияния спекающей добавки на рост кристаллов.

5. Рассмотрено и определено влияние на спекание керамики из АМШ фторида лития. Механизм действия данной добавки можно рассматривать как комбинированный ввиду того, что, помимо образования расплава при спекании и интенсификации жидкофазного спекания при дальнейшем испарении, LiF также образует твердый раствор со шпинелью, тем самым способствует образованию дефектов кристаллической решетки и более полному прохождению спекания по твердофазному механизму.

6. Получены образцы керамики на основе алюмомагниевого шпинели, обладающие светопропусканием, имеющие следующие характеристики: $\rho_k=3,24$ г/см³, $\rho_o=4,5$ %, $\rho_{отн}=91$ %, $\text{HV}=(13,1\pm 0,7)$ ГПа (добавка Ga_2O_3 , 7,0 мол. %), $\rho_k=3,40$ г/см³, $\rho_o=4,0$ %, $\rho_{отн}=94$ %, $\text{HV}=(11,4\pm 0,6)$ ГПа (добавка V_2O_5 9,6 мол. %), $\rho_k=3,45$ г/см³, $\rho_o=3,5$ %, $\rho_{отн}=96$ %, $\text{HV}=(11,3\pm 0,5)$ ГПа (добавка LiF, 12,3 мол. %).

7. Подтверждено по данным микротвердости, что получена керамика с кристаллами, близкими к совершенным, а низкие значения светопропускания связаны с присутствием закрытых межкристаллических и открытых пор. С целью получения более плотного материала с высоким светопропусканием в дальнейшем целесообразным является исследование влияния времени выдержки при различных температурах на свойства керамики на основе алюмомагниевого шпинели, а также более подробное изучение процессов дефектообразования оксида галлия и фторида лития с алюмомагниевого шпинелью.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Влияние концентрации B_2O_3 на свойства прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели / М.О. Сенина, Д.О. Лемешев, Д.И. Вершинин и др. // Неорганические материалы. — 2019. — Т. 55, № 8. — С. 898–902.
Effect of B_2O_3 concentration on the properties of transparent magnesium aluminate spinel ceramics / M.O. Senina, D.O. Lemeshev, D.I. Vershinin et. al. // Inorganic Materials. — 2019. — Vol. 55, № 8. — P. 846–850.
2. Transparent ceramic based on magnesium aluminate spinel for armor / D.O. Lemeshev, M.O. Senina, M.S. Pedchenko, A.V. Boyko // IOP Conference Series. — 2019. — Vol. 525. — P. 012081.
3. Сенина М.О., Лемешев Д.О., Колесников В.А. Способы синтеза порошков алюмомагниевого шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) // Стекло и керамика. — 2017. — № 10. — С. 19–25.
Senina M.O., Lemeshev D.O., Kolesnikov V.A. Methods of synthesizing alumomagnesium spinel powders for obtaining transparent ceramic (review) // Glass and Ceramics. — 2018. — Vol. 74, № 9-10. — P. 358–363.
4. Lemeshev D.O., Senina M.O., Pedchenko M.S. Methods of obtaining and the prospect of using powders based on aluminum magnesium spinel // IOP Conference Series. — 2018. — Vol. 347, № 1. — P. 012055.
5. Керамика на основе алюмомагнезиальной шпинели с добавкой оксида бора / М.О. Сенина, Д.О. Лемешев, М.С. Педченко и др. // Труды Кольского научного центра РАН. — 2018. — Т. 1, № 2. — С. 729–733.
6. Сенина М. О., Лемешев Д. О., Педченко М. С. Прозрачная керамика из алюмомагниевого шпинели броневое назначения // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием Новые материалы и перспективные технологии. — Т. 3. — Москва: Москва, 2018. — С. 179–183.
7. Влияние температуры синтеза и добавки оксида галлия на фазовый состав и структуру порошка алюмомагнезиальной шпинели / М.О. Сенина, Е.В. Журба, Д.О. Лемешев, Н.А. Попова // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 60–63.
The effect of synthesis temperature and gallium oxide additive on the structure and phase composition of magnesium aluminate spinel powder / M.O. Senina, E.V. Zhurba, D.O. Lemeshev, N.A. Popova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2018. — Vol. 58, № 6. — P. 683–686.
8. Лемешев Д.О., Сенина М.О. Прекурсор для синтеза порошка алюмомагнезиальной шпинели // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 52–53.
9. Синтез порошков алюмомагнезиальной шпинели для получения прозрачных керамических материалов / М.О. Сенина, Л.Ю. Русакова, М.С. Педченко, Д.О. Лемешев // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 3. — С. 99–101.
10. Сенина М.О., Лемешев Д.О. Влияние температуры синтеза на фазовый состав и структуру порошка алюмомагнезиальной шпинели, полученной методом совместного гетерофазного осаждения // Современные методы и технологии создания и

обработки материалов : сб. научных трудов. В 3 кн. Кн. 1. Материаловедение. — Т. 1. — ФТИ НАН Беларуси Минск, 2017. — С. 220–224.

11. Сенина М.О., Лемешев Д.О. Способы синтеза порошков алюмомагниево-шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. 30. — С. 101–103.