

Научная статья
УДК 666.3; 666.3.019; 546.05; 535.8
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.020

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ТЕМПЕРАТУРУ И ПРОЦЕСС ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Алена Владимировна Ульянова¹, Марина Олеговна Сенина²

^{1, 2}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

¹ulianovaav@mail.ru

²snnmarina@rambler.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования влияния концентрации спекающей добавки, оксида галлия, на температуру и процесс фазообразования. Показана микроструктура $MgAl_2O_4$ со спекающей добавкой. Установлено понижение температуры образования твердых растворов в системе алюмомагниево-галлиевая шпинель — оксид галлия с увеличением концентрации добавки. Определены параметры кристаллической решетки для каждого из изученных составов.

Ключевые слова:

оксид галлия, алюмомагниево-галлиевая шпинель, твердые растворы, фазообразование

Благодарности:

работа выполнена при финансовой поддержке Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, номер проекта 2022-065.

Для цитирования:

Ульянова А. В., Сенина М. О. Исследование влияния концентрации спекающей добавки на температуру и процесс фазообразования в алюмомагниево-галлиевой шпинели // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 119–124. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.020

Original article

STUDY OF THE EFFECT OF SINTERING ADDITIVE CONCENTRATION ON TEMPERATURE AND PHASE FORMATION PROCESS IN ALUMINUM-MAGNESIUM SPINEL

Alena V. Ulyanova¹, Marina O. Senina²

^{1, 2}D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹ulianovaav@mail.ru

²snnmarina@rambler.ru

Abstract

This paper presents the results of studying the influence of the concentration of the sintering additive, gallium oxide, on the temperature and the process of phase formation. The microstructure of $MgAl_2O_4$ with a sintering additive is shown. A decrease in the temperature of formation of solid solutions in the system of magnesium aluminate spinel — gallium oxide with an increase in the concentration of the additive has been established. The crystal lattice parameters were determined for each of the studied compositions.

Keywords:

gallium oxide, magnesium aluminate spinel, solid solution, phase formation

Acknowledgments:

the work was supported by the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, project number 2022-065.

For citation:

Ulyanova A. V., Senina M. O. Study of the effect of sintering additive concentration on temperature and phase formation process in aluminum-magnesium spinel // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 119–124. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.020

Введение

По литературным данным, спекание алюмомагниево-галлиевой шпинели осуществляется при довольно высоких температурах до 1900 °С, но достичь светопропускания в материале довольно сложно, так как происходит интенсификация скорости роста зерен на конечной стадии спекания при высоких температурах, что влечет за собой появление закрытой пористости [1–3]. Однако можно избежать появления пористости путем снижения температуры спекания, чего можно добиться вводом спекающих добавок.

Эффективными модифицирующими добавками считаются те, которые образуют твердый раствор с основным соединением. Такими добавками могут быть оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ), но они имеют существенный недостаток — значительная себестоимость. Поэтому современные разработки направлены на подбор более доступных аналогов, не уступающих по свойствам оксидам РЗЭ [4–6].

В качестве доступной спекающей добавки для создания светопропускающего высокоплотного керамического материала можно предложить оксид галлия, который образует со шпинелью кубический твердый раствор, при этом способствует появлению вакансий в кристаллической решетке, что помогает удалить пористость до начала активного роста кристаллов и позволяет получить в результате высокоплотное прозрачное изделие. Алюмомагниева шпинель содержит катионы различных радиусов, поэтому могут возникнуть два типа дефектов: внедрения (по магнию) и замещения (по алюминию) [1, 7].

Оксид галлия, используемый в качестве добавки, имеет ряд недостатков, таких как неустойчивость при низких температурах и тщательный подбор режима обжига как в вакууме, так и в воздушной атмосфере. Но, несмотря на это, он все же остается перспективным.

Целью работы является изучение влияния концентрации спекающей добавки в интервале от 1 до 3 мол. % на температуру образования твердых растворов в системе $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Ga}_2\text{O}_3$.

Материалы и методы

Для получения исходного порошка алюмомагниевой шпинели использовали простой и производительный метод — термический синтез порошка прекурсора [8]: смеси гидроксида алюминия и основного карбоната магния, которые брали в стехиометрическом соотношении в пересчете на оксиды. Данный метод не требует специального оборудования. Гидроксид алюминия, в свою очередь, был получен методом осаждения в 25-процентный раствор аммиака.

Для определения температуры и режима термообработки прекурсора для синтеза алюмомагниевой шпинели использовали данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Эту же методику применяли при определении температур фазообразования в системе $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Ga}_2\text{O}_3$. Данные подтверждали рентгенофазовым анализом (РФА).

Для улучшения интенсификации спекания материала вводили добавку оксида галлия в виде $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в количестве 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мол. % в пересчете на оксид. Форму частиц и размер зерен определяли при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результаты

По данным ДСК, для синтеза алюмомагниевой шпинели требуется термообработка материала при температуре 1200 °С. Образование необходимой фазы подтверждают данные РФА (рис. 1).

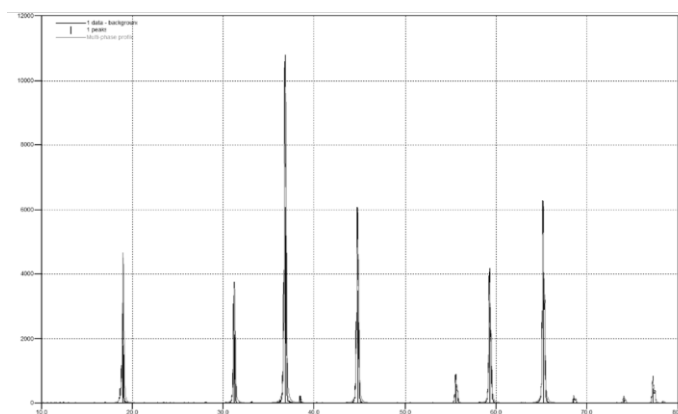


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированной при 1200 °С алюмомагниевой шпинели

В полученный порошок алюмомагниевой шпинели вводили водную соль нитрата галлия, из которой при термообработке образуется оксид галлия. Для определения температуры формирования твердых растворов исследовали данные ДСК (рис. 2). Ранее в работе [9] при использовании добавок концентрацией

от 3,0 до 15,0 мол. % было определено, что с увеличением концентрации добавки температура образования твердых растворов снижается. В данном исследовании сохраняется эта же тенденция. Для составов, содержащих 1,0 и 1,5 мол. % оксида галлия, температура термообработки будет составлять 1170 °С, а для составов с 2,0 и 2,5 мол. % — 1160 °С, тогда как при введении 3,0 мол. % добавки температура снижется до 1100 °С (см. рис. 2).

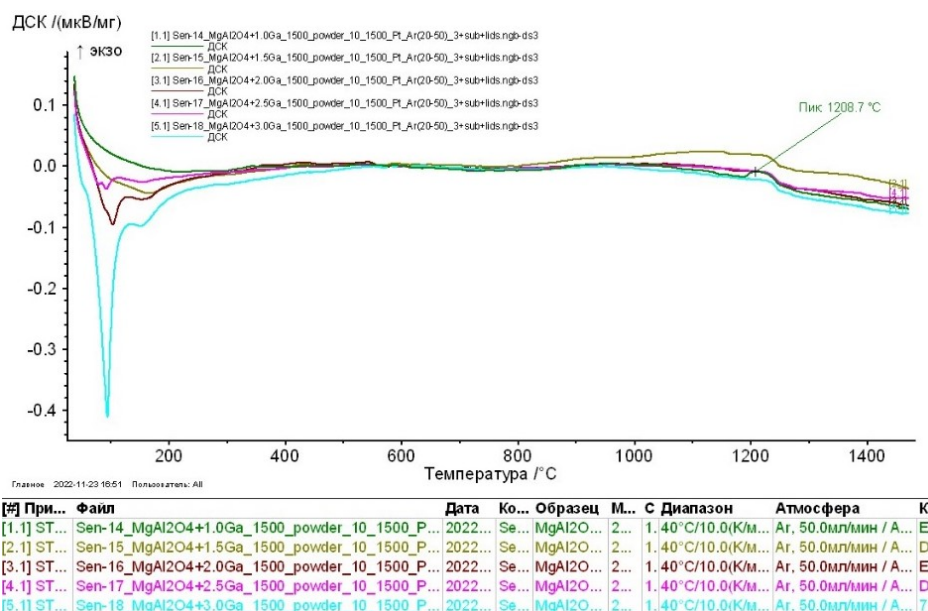


Рис. 2. ДСК составов с концентрацией 1; 1,5; 2; 2,5; 3 мол. %

Для получения более полной картины фазообразования в исследуемой системе использовали данные рентгенофазового анализа (рис. 3). На рентгенограмме не видно образования других фаз, кроме алюмомагниевого шпинели, что может говорить о том, что спекающая добавка полностью растворилась в структуре основного соединения. Для каждого состава были рассчитаны параметры кристаллической решетки по формуле:

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (1)$$

расчетные данные представлены в таблице. Параметры кристаллической решетки после введения добавки выше, чем у чистой шпинели, что может указывать на образование твердого раствора как замещения (по алюминию), так и внедрения. При увеличении концентрации оксида галлия значение a постепенно увеличивается: вероятно, в системе алюмомагниевого шпинели — оксид галлия присутствуют оба типа твердых растворов. При 2,5 мол. % добавки наблюдается снижение параметра кристаллической решетки, что может указывать на образование твердого раствора замещения (по магнию) или это ошибка прибора. В диапазоне концентраций 9–15 мол. % оксид галлия выделяется в виде отдельной фазы, что, вероятно, повлияло на увеличение параметра кристаллической решетки.

По фотографии микроструктуры алюмомагниевого шпинели с содержанием спекающей добавки 1,5 мол. % (рис. 4) можно сказать, что в объеме порошка находятся частицы с размерным диапазоном 0,2–3 мкм, формы ограничения можно отнести к кубической сингонии. Также нужно заметить, что в объеме находятся довольно большие агломераты, что при спекании может помешать образованию высокоплотного прозрачного материала ввиду образования пор.

Выводы

Исследовано влияние концентрации спекающей добавки на температуру и процесс фазообразования в системе $\text{MgAl}_2\text{O}_4 - \text{Ga}_2\text{O}_3$. Установлено, что добавка понижает температуру образования твердых растворов. В диапазоне от 1 до 3 мол. % оксид галлия не образует дополнительные фазы, он полностью растворяется в подрешетках шпинели.

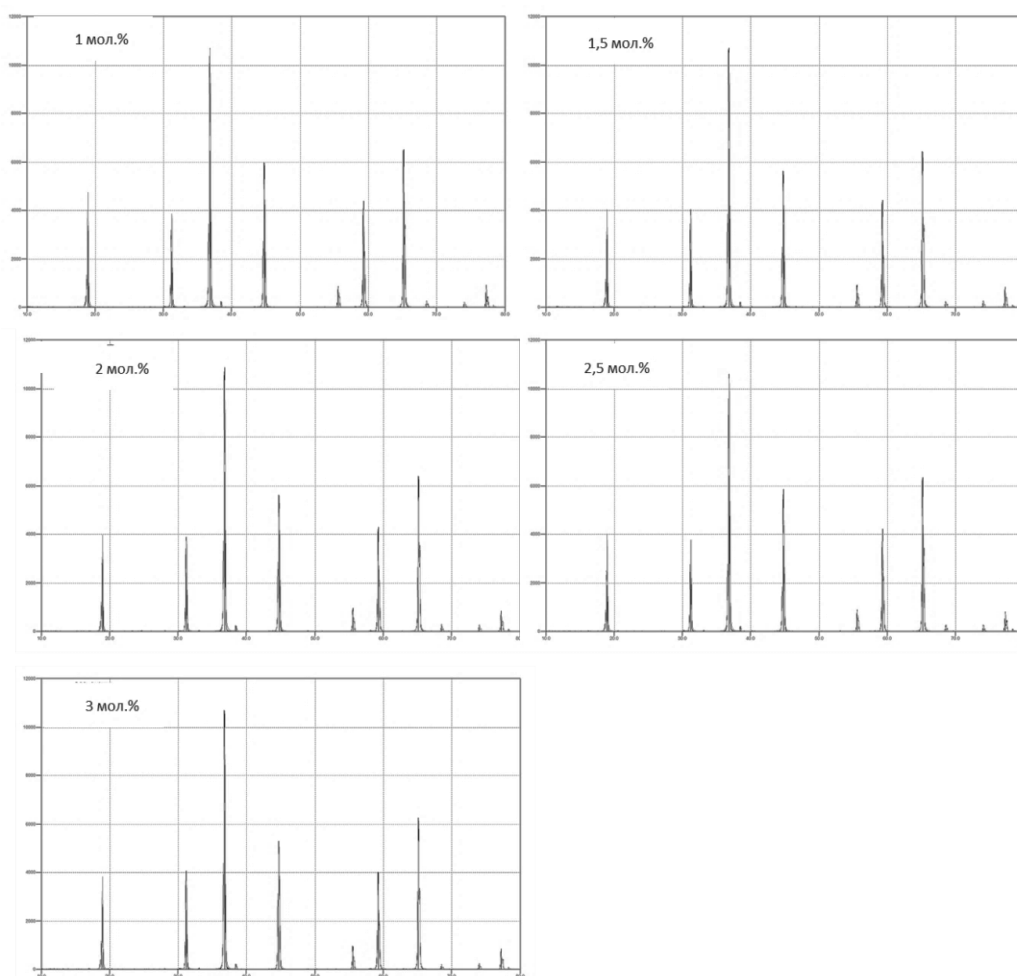


Рис. 3. Рентгенограмма алюмомагниевои шпинели с оксидом галлия разной концентрации

Параметры кристаллической решетки

Количество добавки, мол. %	Параметр кристаллической решетки a , Å
Без добавки	8,0883
1,0	8,0883
1,5	8,0885
2,0	8,0889
2,5	8,0872
3,0	8,0902

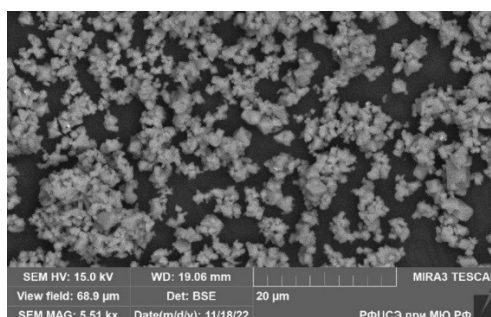


Рис. 4. Фотография микроструктуры алюмомагниевои шпинели с содержанием оксида галлия 1,5 мол. %

Список источников

1. 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) spine // *Journal of the American Ceramic Society*. 2013. V. 96, No. 11. P. 3341–3365.
2. Лукин Е. С., Попова Н. А., Глазачев В. С., Павлюкова Л. Т., Куликов Н. А. Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // *Конструкции из композиционных материалов*. 2015. №3. С. 24–36.
3. Лукин Е. С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики: учеб. пособие. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982. С. 36.
4. Левит Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. С. 472.
5. Бакунов В. С., Беляков А. В., Лукин Е. С., Шаяхметов У. Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. С. 583.
6. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. VI. Получение оптически прозрачных оксидных керамических материалов // *Огнеупоры и техническая керамика*. 1997. № 7. С. 4–10.
7. Katz J., Roy R. Exsolution of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystalline solutions in the system $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ga}_2\text{O}_3$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1965. V. 48, No. 9. P. 450–452.
8. Морозова Л. В. Влияние механохимического активирования на дисперсность порошка алюмомagneзиевой шпинели и получение плотной нанокерамики // *Физика и химия стекла*. 2018. № 6. С. 74–82.
9. Ульянова А. В., Сенина М. О. Получение высокоплотной керамики на основе MgAl_2O_4 с введением спекающей добавки оксида галлия // *Материалы VII Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием «Современные технологии композиционных материалов» (Уфа, 13–14 апреля 2022 г.)*. С. 223–228.

References

1. 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) spine. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, vol. 96, no. 11, pp. 3341–3365.
2. Lukin E. S., Popova N. A., Glazachev V. S., Pavlyukova L.T., Kulikov N. Tekhnologiya, svojstva i primeneniye opticheski prozrachnoj oksidnoj keramiki: perspektivy razvitiya [The Technology, properties and application of optically transparent oxide ceramics: Prospects of development]. *Konstrukcii iz kompozitsionnykh materialov* [Designs made of composite materials], 2015, no. 3, pp. 24–36. (In Russ.).
3. Lukin E. S. *Teoreticheskie osnovy polucheniya i tekhnologiya opticheski prozrachnoj keramiki* [Theoretical bases for obtaining and technology of optically transparent ceramics]. Moscow, Inst. im. D. I. Mendeleeva, 1982, p. 36. (In Russ.).
4. Levit B. E., Tret'yakov Yu. D., Letyuk L. M. *Fiziko-himicheskie osnovy polucheniya, svojstva i primeneniye ferritov* [Physicochemical Fundamentals of Production, Properties, and Application of Ferrites]. Moscow, Metallurgiya, 1979, p. 472. (In Russ.).
5. Bakunov V. S., Belyakov A. V., Lukin E. S. et al. *Oksidnaya keramika: spekanie i polzuchest': Uchebnoe posobie* [Oxide Ceramics: Sintering and Creep]. Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2007, p. 583. (In Russ.).
6. Lukin E. S. *Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoy mikrostrukturou. Ch. VI. Poluchenie opticheski prozrachnykh oksidnykh keramicheskikh materialov* [Modern high-density oxide ceramics with adjustable microstructure. Part VI. Obtaining optically transparent oxide ceramic materials]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika* [Refractories and technical ceramics], 1997, no. 7, pp. 4–10. (In Russ.).
7. Katz J., Roy R. Exsolution of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crystalline solutions in the system $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ga}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1965, vol. 4, no. 9, pp. 450–452.
8. Morozova L. V. Vliyanie mekhanohimicheskogo aktivirovaniya na dispersnost' poroshka alyumomagnievoj shpinelii i poluchenie plotnoj nanokeramiki [Influence of mechanochemical activation on the fineness of aluminum-magnesium spinel powder and the production of dense nanoceramics]. *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of Glass], 2018, no. 6, pp. 74–82. (In Russ.).
9. Ulyanova A. V., Senina M. O. Poluchenie vysokoplotnoj keramiki na osnove MgAl_2O_4 s vvedeniem spekayushchej dobavki oksida galliya [Obtaining high-density ceramics based on MgAl_2O_4 with the introduction of a sintering additive of gallium oxide]. *Materialy VII Vserossiyskoj nauchno-prakticheskoy molodezhnoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem "Sovremennye tekhnologii kompozitsionnykh materialov" (Ufa, 13–14 aprelya 2022 g.)* [Proceedings of the VII All-Russian scientific and practical youth conference with international participation "Modern technologies of composite materials" (Ufa, April 13–14, 2022)], pp. 223–228. (In Russ.).

Информация об авторах

А. В. Ульянова — аспирант;

М.О. Сенина — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

A. V. Ulyanova — Graduate Student;

M. O. Senina — PhD (Technology), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.