

Федеральное государственное автономное
Образовательное учреждение
Высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
Кафедра Материаловедения и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____/Темных В. И.
(подпись)
«__» _____ 2020 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Направление 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

**Исследование процесса фазообразования в нанокерамике на основе
оксида алюминия**

Научный руководитель	_____	Ф. М. Носков
	(подпись, дата)	
Выпускник	_____	А. И. Ештокина
	(подпись, дата)	
Нормоконтролер	_____	Л. А. Свечникова
	(подпись, дата)	

Красноярск 2020

Федеральное государственное автономное
Образовательное учреждение
Высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
Кафедра Материаловедения и технологии обработки материалов

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ /Темных В. И.
(подпись)
«___» _____ 2020 г.

**ЗАДАНИЕ
НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ
в форме бакалаврской работы**

Студенту (ке) Ештокиной Анне Игоревне.

Группа: МТ16-01Б. Направление (специальность): 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Тема выпускной квалификационной работы: «Исследование процесса фазообразования в нанокерамике на основе оксида алюминия».

Утверждена приказом по университету № 21639/с от 27.12.2019 г.

Руководитель ВКР: Ф.М. Носков, доктор технических наук, профессор кафедры МиТОМ ПИ СФУ.

Исходные данные: Образцы керамики, полученные методом *SPS* из нанодispersных порошков Al_2O_3 и MgO в графитовой матрице.

Задание:

1 Провести исследование структуры образцов полученных по разным режимам в оптическом микроскопе.

2 Исследовать фазовый состав полученных керамик.

3 Исследовать магнитные свойства образцов методом крутящих магнитных моментов.

4 Проанализировать полученные результаты и описать особенности строения керамик, полученных по разным режимам.

Перечень разделов ВКР: введение, обзор литературы, образцы и методы их исследования, исследовательская часть, заключение, список использованных источников.

Руководитель ВКР

(подпись)

Ф.М. Носков

Задание приняла к исполнению

(подпись)

А.И. Ештокина

«___» _____ 2020 г.

АННОТАЦИЯ

Наличие в структуре материалов наночастиц придает материалам новые свойства. Изменяются электронная структура, проводимость, реакционная способность, температура плавления и механические характеристики. Нанотехнологии могут привести к созданию более прочных и легких конструкционных материалов, сверхтвердых и износостойких покрытий, увеличению емкости магнитных носителей и т.д.

Отличия между нанокристаллическими и крупнозернистыми материалами в упругих, демпфирующих, прочностных, тепловых, электрических, магнитных и диффузионных свойствах обусловлены не только малым размером зерен в нанокристаллических материалах, но и особым состоянием поверхности или границ зерен в них.

Одним из направлений нанотехнологий является создание керамики, получаемой из наноразмерных порошков, в которой удастся сохранить очень малые размеры зерна. Предполагается, что нанокерамика будет обладать не только свойствами керамики, полученной из крупнозернистых материалов – высокой прочностью, устойчивостью к воздействию высоких температур и коррозии, высокими изолирующими характеристиками, – но и некоторыми уникальными характеристиками (например, сверхпластичностью).

Известно, что чем меньше размер зерен керамики и чем больше развита зернистая структура, тем прочнее и тверже керамика. Вместе с тем в нанопорошках, используемых для получения керамики, существуют устойчивые трудноразрушаемые агломераты наночастиц, что требует применения нестандартных методов компактирования (например, метод горячего прессования).

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа по теме «Исследование процесса фазообразования в нанокерамике на основе оксида алюминия» содержит 49 страниц машинописного текста, 40 рисунков, 6 таблиц, 7 формул и 36 ссылок на литературные источники. Нумерация формул, таблиц, и рисунков ведется по главам и пунктам. Общие выводы приведены в конце работы.

ОКСИД АЛЮМИНИЯ, ОКСИД МАГНИЯ, АЛЮМОМАГНИЕВАЯ ШПИТЕЛЬ, МЕТОД *SPS*, КАРБИД АЛЮМИНИЯ, ОКСИКАРБИД АЛЮМИНИЯ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА.

Проведен обзор литературы по проблеме, исследование микроструктуры, проведение рентгеноструктурного анализа, изучение магнитных свойств.

Целью данной работы является изучение фазообразования спеченной керамики Al_2O_3 и MgO методом *SPS*.

Задачи:

- исследовать микроструктуру полученных образцов;
- исследовать фазовый состав образцов;
- исследовать свойства полученных образцов;
- сделать выводы о характере процессов фазообразования протекающих в образце в процессе их получения.

В результате оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа и магнитными методами исследованы фазообразования протекающие в смеси Al_2O_3 и MgO при электроимпульсном спекании. В результате спекания керамики при $t = 1400$ °С была получена фаза – Al_4C_3 , обладающая магнитными свойствами.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
1 Обзор литературы по проблеме.....	9
1.1 История развития керамики.....	9
1.2 Керамика на основе Al_2O_3	10
1.3 Керамика на основе MgO	12
1.4 Технологии получения изделий из керамики.....	14
1.5 Особенности керамики.....	19
2 Образцы и методы.....	21
2.1 Метод <i>SPS</i>	21
2.2 Рентгендифракционный анализ.....	23
2.3 Оптическая микроскопия.....	26
2.4 Методы измерения магнитных свойств.....	28
3 Исследовательская часть.....	31
3.1 Исследование оптического микроскопа.....	31
3.2 Рентгенофазовый анализ.....	34
3.3 Исследование магнитных свойств.....	37
3.4 Особенности строения кристаллических фаз в системе Al_2O_3 и .. MgO полученной спеканием <i>SPS</i>	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	46
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	47

ВВЕДЕНИЕ

Начало XXI века без преувеличения можно назвать эрой микроэлектроники. В течение последних 50 лет мир был свидетелем технологической революции, ставшей возможной благодаря цифровой логике и базирующимся на ней информационным технологиям. Однако в любых устройствах, от первого транзистора до современных поражающих своими вычислительными возможностями микропроцессоров, микроэлектроника в основном использует только одно свойство электрона – его заряд. В то же время электрон имеет еще одну, правда, сугубо квантово-механическую характеристику – собственный угловой момент, или спин (и связанный с ним магнитный момент), – которая вплоть до недавнего времени не пользовалась особым вниманием разработчиков и исследователей. Сегодня ситуация меняется, и в свет выходит новая технология, получившая название – спинтроника.

Преимущество спинтроники заключается в том, что в данных устройствах переворот спина практически не требует затрат энергии, а в промежутках между операциями устройство отключается от источника питания. Если изменить направление спина, то кинематическая энергия электрона не изменится. Это означает, что тепло почти не выделяется. Скорость изменения положения спина очень высока. Эксперименты показали, что переворот спина осуществляется за несколько пикосекунд.

Большое внимание в настоящее время уделяется поиску новых материалов, обеспечивающих эффективную генерацию спин-поляризованных токов при комнатных температурах и совместимых с хорошо разработанными технологиями современной электроники. Помимо базовых материалов спинтроники – ферромагнитных металлов Fe, Co и Ni, перспективными считаются слаболегированные ферромагнитные полупроводники, полуметаллические ферромагнитные оксиды, сплавы Гейслера и некоторые органические материалы [1].

Сегодня керамика вызывает повышенный интерес в качестве принципиально нового класса материалов спинтроники. Преимущество керамических материалов по сравнению с металлами и высокомолекулярными соединениями заключается в способности к длительному функционированию в условиях повышенных температур и коррозионно-активных сред без значительной деградации механических свойств. Это делает керамику уникальным теплоизоляционным, конструкционным и фильтрующим материалом. Одной из самых важных и сложных проблем керамического материаловедения является создание керамик сочетающих малую плотность и повышенные механические свойства. В качестве дополнительного (или самостоятельного) часто выдвигается также требование повышенной стойкости к термоударам [2].

Эффективным способом получения мелкозернистой структуры в керамиках на основе оксида алюминия является использование новых методов спекания, среди которых одним из наиболее эффективных является технология электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС), в иностранной литературе ис-

пользуются термины «*Spark Plasma Sintering*» (SPS). Суть метода ЭИПС заключается в контролируемом нагреве порошкового материала в токопроводящей пресс-форме посредством пропускания последовательности миллисекундных импульсов переменного тока большой мощности. Спекание проводится в контролируемой атмосфере с одновременным приложением одноосного механического напряжения.

Дополнительное повышение физико-механических свойств керамик на основе оксида алюминия при использовании ЭИПС может быть обеспечено за счет использования малых добавок частиц второй фазы, препятствующих миграции границ зерен (например, MgO, CaO, ZrO₂, SiC, TiC и т. д.). Следует отметить, что в настоящее время существует достаточно большое количество работ, посвященных электроимпульсному плазменному спеканию субмикронных порошков оксида алюминия, в которых было показано, что метод ЭИПС является эффективным способом получения высокоплотных керамик с субмикронной структурой [3].

1 Обзор литературы по проблеме

1.1 История развития керамики

В настоящее время под керамическими материалами подразумеваются не только такие материалы, как фаянс, фарфор, огнеупоры, строительная керамика, абразивы, эмали, цементы и стекла, но также неметаллические магнитные материалы, сегнетоэлектрики, синтетические монокристаллы и другие виды, еще не существовавшие несколько лет назад.

Слово керамика происходит от греческого слова «*keramos*», что означает горшечная глина или фаянс. Традиционная керамика изготавливается силикатной промышленностью, которая занимается главным образом производством изделий из глин, цемента и силикатных стекол [4].

Изготовление фаянса путем формования и обжига глиняных изделий известно давно. В раскопках находят изделия из обожженной глины, имеющие возраст около 17 тыс. лет до н. э. Также было развито производство силикатных стекол. Эмали на каменных украшениях и изделиях из стекла были известны 12–5 тыс. лет до н. э., а в Египте около 2 тыс. лет до н. э. имела достаточно развитая стекольная промышленность (рис.1).



Рисунок 1 – Фрагменты стеклянных инкрустаций из окрашенного стекла с изображениями рыб

В России гончарное производство было широко распространено уже в X–XIII вв. Глиняные изделия, найденные при раскопках Великого Новгорода, указывают на высокое мастерство русских гончаров. В XVIII в. в России был создан фарфор и стало осваиваться его промышленное производство. В 1756 г. под Москвой строится фарфоровый завод. В 1798 г. начинает выпускать продукцию первый фаянсовый завод вблизи Киева [5]. Если провести анализ керамической промышленности развитых стран, то можно увидеть, что наибольший объем занимает производство натрий- и кальцийсиликатных стекол. Затем

наиболее крупным по объему является производство извести и цемента (здесь большая доля падает на производство строительного цемента). К следующей распространенной группе традиционной керамики относятся эмали, выпускаемые для покрытия металлов, затем следуют строительные материалы, огнеупоры и абразивные материалы.

Несмотря на то что силикатная (традиционная) керамика составляет наибольший объем выпускаемых керамических изделий и материалов, в последнее время разрабатываются разнообразные типы новых керамических материалов, которые обладают уникальными свойствами. Такие материалы разработаны либо для применения при очень высоких температурах и при этом обладают большой механической прочностью, высокими значениями электрического сопротивления и химической стойкостью, либо при исследовании материалов, когда открываются новые свойства, которые позволяют создавать принципиально новые устройства или существенно улучшить параметры существующих (например, открытие варисторного и позисторного эффектов, высокотемпературной сверхпроводимости и гигантского магнитного сопротивления в оксидных структурах). Необходимость в новых керамических материалах обусловливается постоянными потребностями в создании более совершенных и новых изделий и материалов [6].

1.2 Керамика на основе Al_2O_3

Керамика – неорганический материал, получаемый из отформованных минеральных масс в процессе высокотемпературного обжига. В результате обжига (1200–2500 °С) происходит спекание, формируется структура материала, и изделие приобретает необходимые физико-механические свойства.

При производстве оксидной керамики используют следующие оксиды: Al_2O_3 (корунд), ZrO_2 , MgO , CaO , BeO и т. д. Керамика имеет однофазную поликристаллическую структуру. Кроме кристаллической фазы в керамике может содержаться небольшое количество газов (поры) и стекловидной фазы, которая образуется в результате наличия примесей в исходных материалах. Температура плавления чистых оксидов превышает 2000 °С, поэтому они относятся к огнеупорным материалам [7].

Для получения ультрадисперсных порошков Al_2O_3 , которые используются в технологии конструкционной и инструментальной керамики, широкое распространение получил способ совместного осаждения гидроксидов (СОГ) и плазмохимического синтеза (ПХС). Сущность метода СОГ заключается в растворении солей алюминия, например, $AlCl_3$ в растворе аммиака и последующем выпадении образующихся гидратов в осадок. Процесс ведут при низких температурах и больших сроках выдержки. Полученные гидроксиды сушат и прокалывают, в результате образуется порошок Al_2O_3 с размером частиц 10–100 нм. В технологии ПХС водный раствор $Al(NO_3)_3$ подается в сопло плазмотрона. В каплях раствора возникают чрезвычайно высокие температурные градиенты,

происходит очень быстрый процесс синтеза и кристаллизации Al_2O_3 . Частицы порошка имеют сферическую форму и размер 0,1–1 мкм [8].

Оксид алюминия – глинозем – является тугоплавким химическим соединением с ионно-ковалентным типом связи кристаллической решетки. Он имеет несколько кристаллических модификаций. Установлены α -, β - и γ - модификации глинозема, причем α - и γ - Al_2O_3 представляют собой чистый оксид алюминия, а β - модификация – соединение оксида алюминия со щелочными и щелочноземельными оксидами. Кубический γ - и гексагональный β - Al_2O_3 являются нестабильными модификациями, которые при нагреве свыше 1500 °С переходят в α - Al_2O_3 . Корундовой технической керамикой называется керамика, содержащая более 95 % α - Al_2O_3 . В природных условиях встречается только α - Al_2O_3 в виде минералов корунда (рис.2), рубина, сапфира, который кристаллизуется в тригональной сингонии [9].



Рисунок 2 – Минерал корунд

В оксиде алюминия Al_2O_3 атомы кислорода благодаря своей высокой электроотрицательности отвлекают электроны атомов алюминия из зоны проводимости на связь, стабилизируя тем самым устойчивые конфигурации s^2 и sp' а точнее их суперпозицию. В результате каждый атом алюминия в Al_2O_3 оказывается окруженным шестью атомами кислорода, которые образуют алюмооксидный октаэдр, а октаэдры связаны между собой через атомы кислорода общей гранью. Анализируя полученную структуру, можно выделить в ней группировки Al_2O_3 , в которых атомы кислорода связаны непосредственно друг с другом и атомами алюминия. Следовательно, основным структурным мотивом в оксиде алюминия служат алюмооксидные октаэдры. На рисунке 3 представлена структура оксида алюминия.

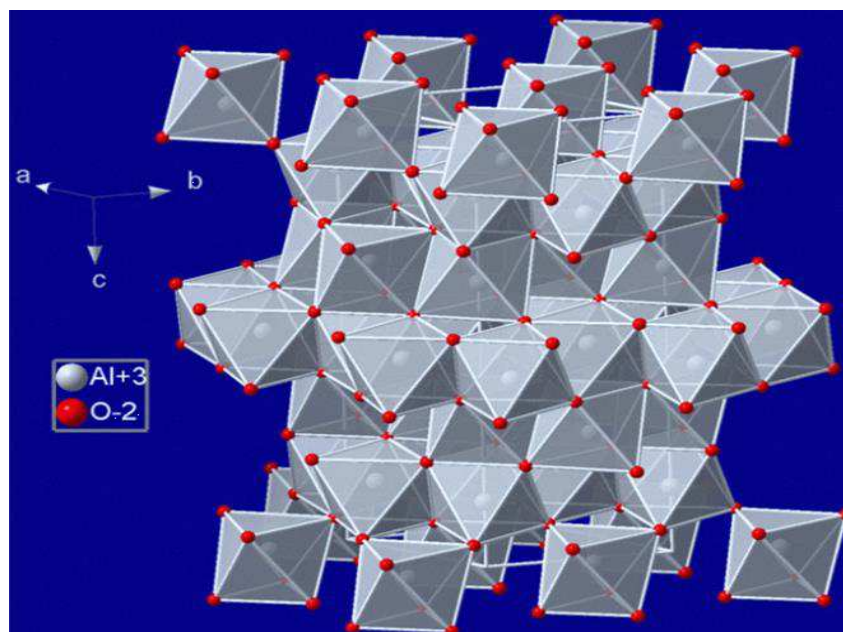


Рисунок 3 – Структура оксида алюминия

Впервые данную структуру оксида алюминия предложил советский академик Н. В. Белов, которая полностью согласуется с современными представлениями о природе химической связи и соответствует им [10].

1.3 Керамика на основе MgO

Оксид магния существует только в одной модификации, называемой периклазом с ионным типом связи. Структура оксида магния можно охарактеризовать, как ГЦК решетку кислорода с одним ионом магния, расположенном в каждом октаэдрическом межузлии. Тогда каждый ион магния будет иметь шесть соседей ионов кислорода и наоборот (рис 4).

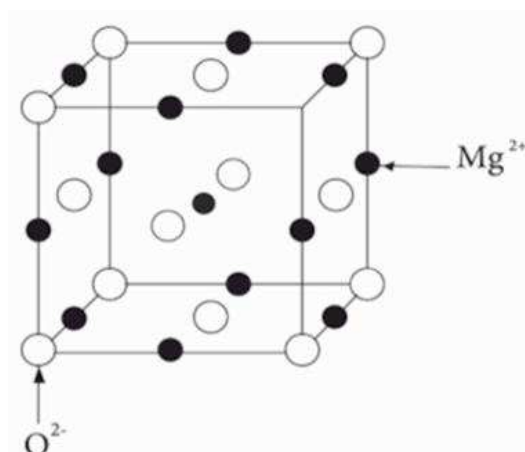


Рисунок 4 – Кристаллическая решетка MgO

MgO получают путем переработки магнийсодержащих минералов, главным образом магнезита. Одним из источников получения чистого оксида магния является морская вода. Чистый MgO может быть непосредственно получен термическим разложением гидрокарбоната магния и гидроксида магния при температурах 600–800 °С, а также окислением металлического Mg в парообразном состоянии в токе кислорода при температуре до 1200 °С. Наиболее активные и мелкодисперсные (не более 0,5 мкм) порошки оксида магния получают при разложении Mg(OH)₂.

Температура спекания изделий из MgO составляет 1700–1750 °С. Для достижения более высокой плотности при спекании часто используют добавки оксидов, которые образуют с MgO твердые растворы. Спеченная керамика на основе MgO имеет высокую температуру плавления – 2800 °С, которая казалась бы позволяла применять этот широко распространенный в природе материал при самых высоких температурах. Гидратация и повышенная летучесть MgO ограничивают температуру его применения. Практически температура применения MgO в атмосферных условиях находится в пределах 2000–2200 °С, а в восстановительной среде и вакууме – около 1700 °С. Оксид магния обладает низкой термостойкостью из-за высокого коэффициента расширения и сравнительно небольшой теплопроводности. Оксид магния является хорошим изолятором. Кристаллы обладают ионной проводимостью. Спеченная керамика на основе MgO имеет низкие прочностные характеристики: $\sigma_{изг}$ не более 100 МПа при 20 °С [11].

Для создания высокопрочной керамики наиболее важна система Al₂O₃–MgO (рис. 5).

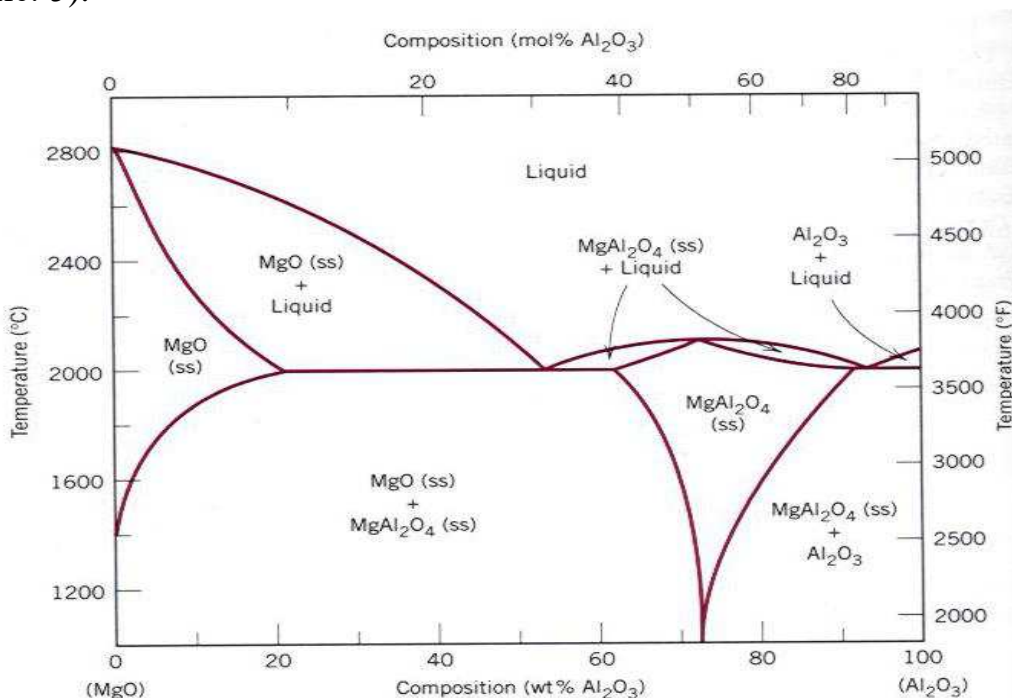


Рисунок 5 – Диаграмма состояния Al₂O₃–MgO

В системе Al_2O_3 – MgO имеется одно соединение – шпинель $MgAl_2O_4$. Представление кристаллической структуры шпинели $MgAl_2O_4$ в координационных полиэдрах изображено на рисунке 6. Ионы кислорода (красные шары) образуют плотную ГЦК-упаковку, т.е. объединение октаэдров по ребрам с тетраэдрическими пустотами между октаэдрами. Половина октаэдрических пустот ГЦК заселена ионами алюминия (голубые шары), а 1/8 тетраэдрических – ионами магния (зеленые шары). Черные линии обозначают границы кубической элементарной ячейки.

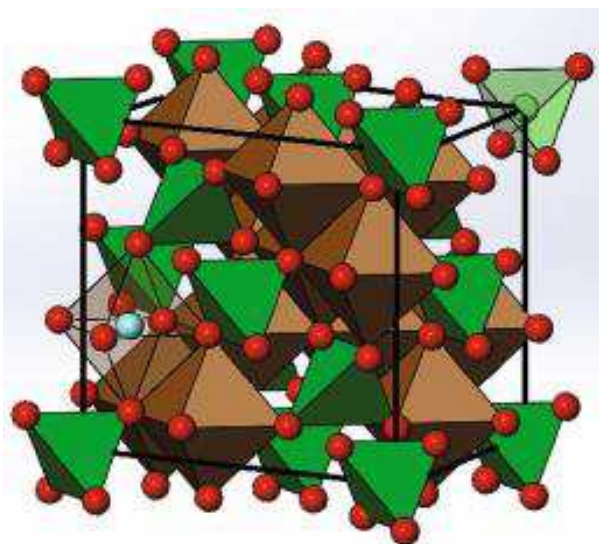


Рисунок 6 – Интерактивная 3D структура $MgAl_2O_4$

Образовавшаяся алюмомагниева шпинель обладает очень высокой температурой плавления, химической стойкостью, прочностью и твердостью, которые отлично сохраняются при высоких температурах, шпинель является вполне эффективным материалом для высокотемпературной техники в современном мире. Она может широко применяться при изготовлении теплозащиты камер сгорания и сплавов для лопаток авиационных газотурбинных двигателей, датчиков для измерения высоких температур и элементов конструкций, работающих при высоких циклических термонагрузениях [12].

1.4 Технологии получения изделий из керамики

1.4.1 Шликерное литье

Шликерное литье представляет собой процесс формования керамических заготовок из порошков, суспензированных в жидкости (шликеров). Объемное содержание жидкости в шликерах составляет 70–80 %. Чем выше плотность твердой фазы, тем меньше оптимальная влажность шликеров при одинаковом объемном содержании.

Основное достоинство шликерного литья – это возможность изготовления тонкостенных изделий практически любой сложной формы, а недостатки –

сравнительно низкая производительность процесса [13].

Литье из водных суспензий применяется в двух основных вариантах: сливной и наливной способы. В обоих случаях полость пористой формы заливают шликером.

При сливном способе формования жидкую керамическую массу (шликер) наливают в гипсовую форму, пористые стенки которой впитывают влагу, отнимая ее от шликера, вследствие чего по внутренней поверхности формы образуется сплошной равномерный слой загустевшей массы. Когда данный слой приобретает нужную толщину, избыток шликера сливают, а изделие оставляют еще на некоторое время в форме для высыхания (подвялки), вследствие чего оно дает усадку и легко отстает от формы (рис. 7).

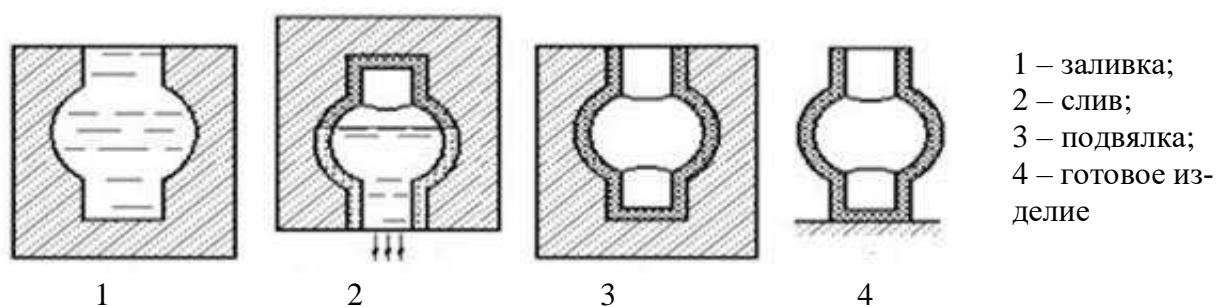


Рисунок 7 – Сливной способ литья

При наливном способе шликер заливают в пространство между сопрягаемыми частями разъемной формы. При этом способе процесс уплотнения массы протекает быстрее, так как влага отбирается и с наружной, и с внутренней поверхностей заготовки. Преимущество наливного способа в том, что он позволяет формировать изделия более сложной формы и с большей точностью размеров (рис. 8).

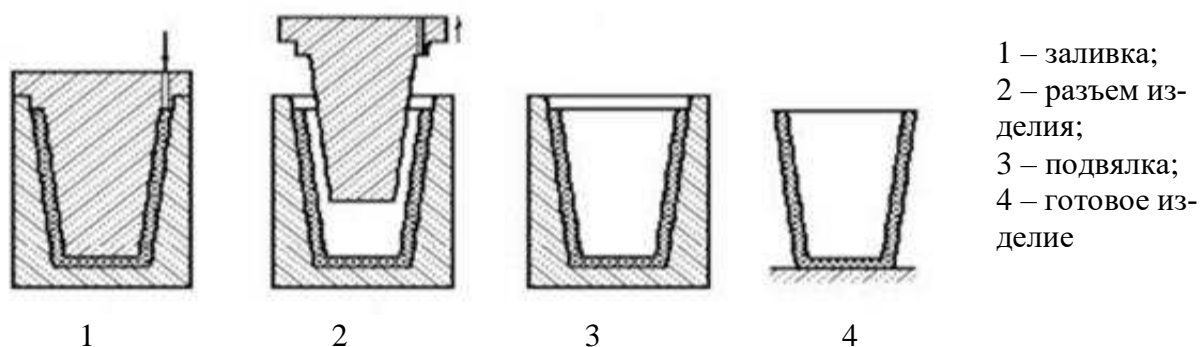


Рисунок 8 – Наливной способ литья

Сливной способ применяют для изготовления полых тонкостенных деталей, чаще всего с толщиной стенки до 3–5 мм, наливной способ – для изготовления сплошных, а также полых толстостенных деталей. В последнем случае

осуществляется двусторонний набор стенки с отсосом воды в наружную гипсовую форму и в гипсовый сердечник. Как при сливном, так и при наливном литье после окончания основного фильтрационного процесса диффузия воды из заготовки в форму продолжается. При снижении влажности заготовки уменьшается ее объем (усадка), что способствует отделению заготовки от формы. Способ водного литья нашел применение прежде всего для изготовления изделий из тонкокерамических масс на основе глин и каолинов. Регулирование литейных свойств глинистых шликеров, необходимое для успешного осуществления технологии литья, опирается на ионообменные и адсорбционные явления, протекающие на поверхности глинистых частиц [14].

1.4.2 Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах

Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах относительно простой и универсальный метод, пригодный для прессования изделий различной формы из порошков любых составов, позволяющий реализовать многомерную схему прессования в условиях промышленного производства. Благодаря этому метод приобрел широкое распространение.

Закрытая пресс-форма состоит в простейшем случае из матрицы, нижнего и верхнего пуансонов (рис.9). Нижний, как правило, неподвижный пуансон закрывает снизу отверстие матрицы, сверху в матрицу засыпается керамический порошок, вставляется в матрицу верхний пуансон, к которому прикладывается усилие прессования. Прессовка может выдерживаться под нормированным усилием прессования некоторый промежуток времени. После снятия усилия прессования извлекается нижний пуансон, прессовка выталкивается из матрицы с помощью верхнего пуансона. Для формования нанопорошков пресс-формы должны быть изготовлены из инструментальной стали и закалены до твердости 55–60 HRC, а зазор между матрицей и пуансонами должен быть не более 3 мкм.

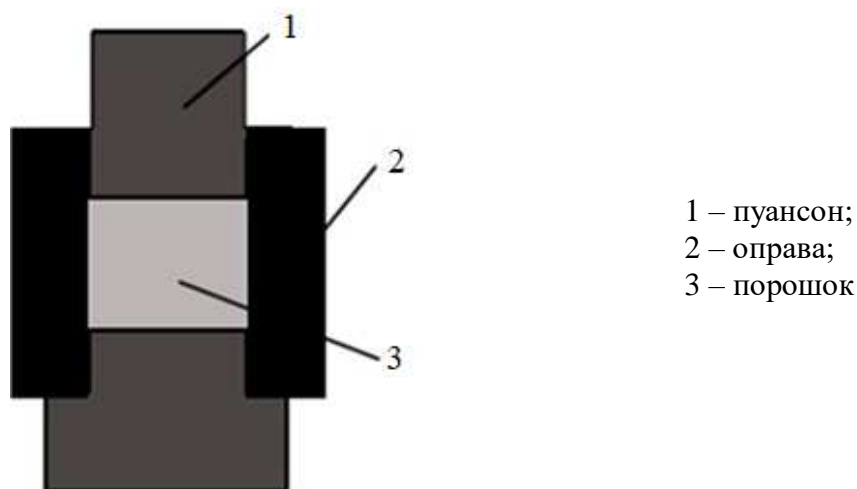


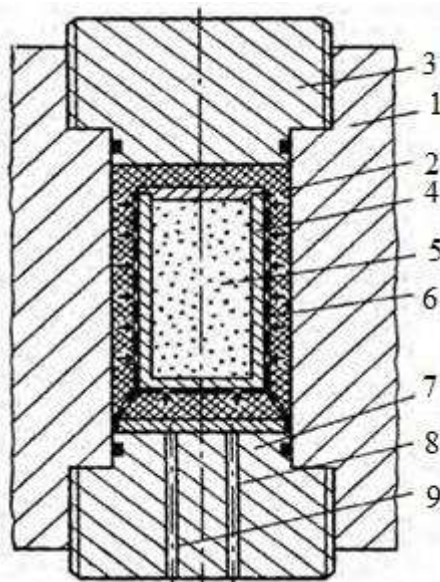
Рисунок 9 – Схема холодного прессования

К недостаткам этого метода можно отнести неравномерное распределение свойств формуемого изделия в объеме. Трение порошкового материала об оправу пресс-формы способствует анизотропии и неравномерному распределению свойств изделия в различных направлениях, из-за чего могут возникнуть макро- и микродефекты в спекаемом образце .

Уменьшить влияние сил трения в шихте можно, если вводить в порошок смазки и пластификаторы. Сила поверхностного натяжения вводимого вещества противодействует внутренним упругим силам, что способствует более эффективному спрессовыванию. К недостаткам применения смазок можно отнести потенциальную возможность загрязнения образца, поэтому допускается использование только химически чистых веществ [15].

1.4.3 Изостатическое прессование

Широкое распространение в порошковой технологии получили методы изостатического прессования в гидро- или газостатах. При этом существует холодное изостатическое прессование, горячее изостатическое прессование и квазиизостатическое прессование порошков. Изостатическое прессование заключается в уплотнении порошка в условиях всестороннего сжатия. Осуществляется это следующим образом. Порошок засыпается в эластичную форму, которая герметично закрывается и помещается в сосуд высокого давления. Этот сосуд герметично закрывается, заполняется жидкостью в случае гидростата или газом в случае газостата (рис. 10).



- 1 – сосуд высокого давления;
- 2 – жидкость высокого давления;
- 3 – верхний затвор;
- 4 – упругая форма;
- 5 – прессуемая шихта;
- 6 – перфорированная корзина;
- 7 – нижний затвор;
- 8 – подвод высокого давления;
- 9 – отвод жидкости

Рисунок 10 – Принципиальная схема изостатического прессования в гидростате

Этот метод даёт возможность материалов высокопрочные изделия, форма и размер которых не позволяют применять другие способы изготовления изделий. В газостатах в большинстве случаев подвергают прессованию не порошки, а предварительно полученную тем или иным способом заготовку. Эти методы

обеспечивают равномерную плотность прессовок, но они не применимы для изготовления деталей со сложной геометрией внутренних поверхностей (конические отверстия или другие отверстия переменного сечения). Метод горячего изостатического прессования реализуется на сложном оборудовании высокого давления при высоких температурах и предполагает одноразовое использование пресс-форм.

Недостатком изостатического прессования являются высокая энергоемкость процесса, высокая стоимость оборудования и, как следствие, плохое масштабирование на промышленные объемы [15].

1.4.4 Горячее прессование

Метод горячего прессования является наиболее удачным решением для мелкосерийного производства композиционных материалов, поскольку позволяет получать изделия сложной формы и достаточно больших размеров. Более того, метод горячего прессования позволяет получать детали, близкие по размерам к конечным изделиям и с гладкими поверхностями, что в итоге минимизирует затраты при проведении конечной механической обработки. Методом горячего прессования могут быть получены керамические композитные материалы с высокой прочностью, благодаря использованию таких включений, как графит, борид титана, нитрид кремния и алюминий.

При горячем прессовании порошок засыпают в горячую пресс-форму. Пресс-форма состоит из неподвижной подставки, форма которой соответствует форме прессуемых изделий и подвижного поршня – пуансона. После загрузки смеси пресс-форму закрывают и давят на смесь пуансоном, который постепенно входит в подставку. Благодаря нагреванию смесь становится пластичной и под действием давления заполняет все каналы в пресс-форме. На рисунке 11 представлена схема горячего прессования.

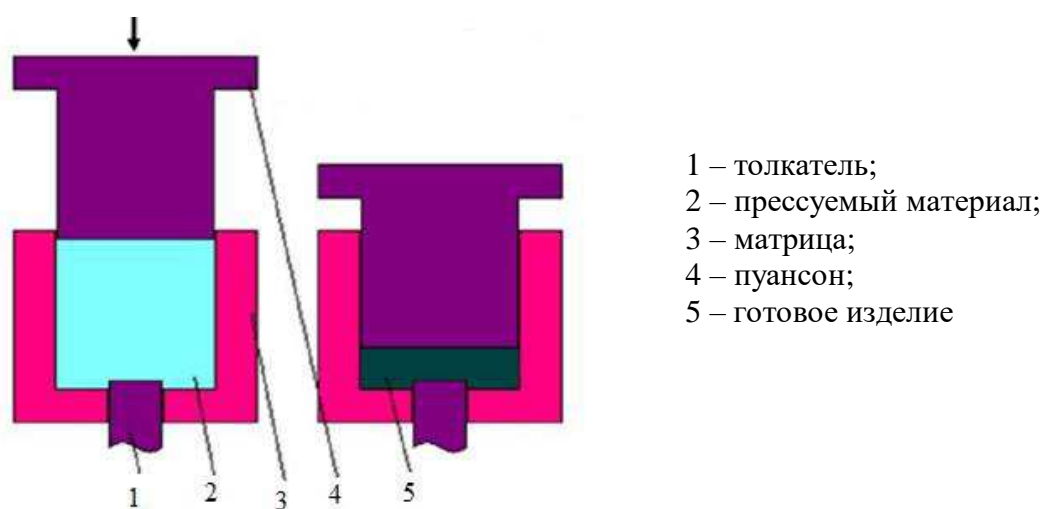


Рисунок 11 – Схема горячего прессования в пресс-формах

Достоинство данного метода – это отличные механические характеристики получаемых образцов и уменьшение времени спекания (процессы прессования и спекания совмещены во времени). К недостаткам можно отнести быстрый износ оснастки и низкая производительность процесса. У некоторых материалов, например, сегнетоэлектриков, ухудшаются свойства по сравнению с обычным отжигом. Так же возможен значительный рост зерен и накопление внутренних напряжений [15].

1.4.5 Вакуумное спекание

Широко распространен в порошковых технологиях метод вакуумного спекания. Схема типичной установки вакуумного спекания приведена на рисунке 12.

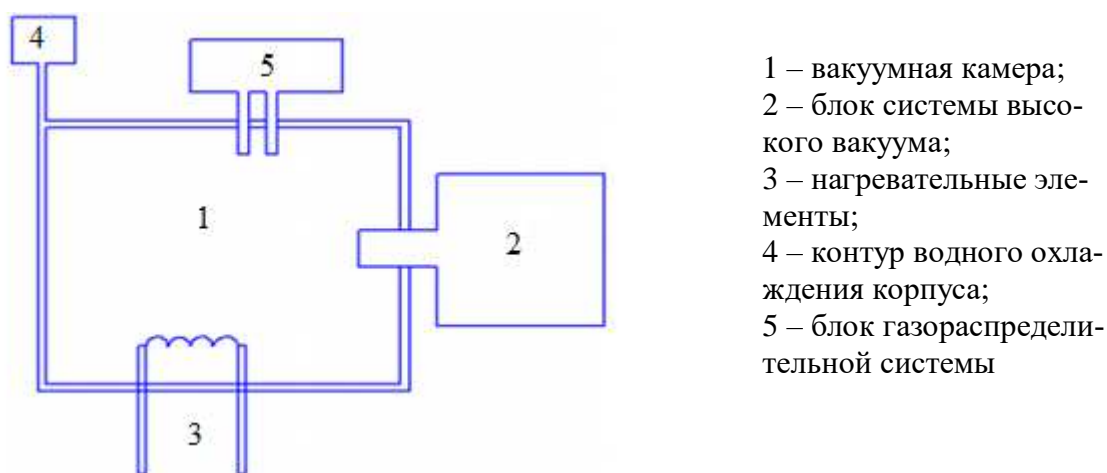


Рисунок 12 – Общая схема установок вакуумного спекания

Предварительно компактированный методом ГП и ХП образец помещается в вакуумную камеру, где подвергается нагреву в атмосфере инертного газа, поданного через газораспределительную систему, или в вакууме. В современных установках вакуумного спекания есть возможность программно задавать температурный режим, время выдержки, менять в процессе состав атмосферы и давление в камере, что позволяет оптимизировать технологические процессы. Основные преимущества данного метода: возможность полностью удалить любую органику и влагу, возможность вести обработку как в вакууме, так и при избыточных или парциальных давлениях инертного газа, возможность обрабатывать одновременно большой объем образцов. К недостаткам можно отнести высокую стоимость оборудования, высокое энергопотребление [16].

1.5 Особенности керамики

В керамическом материале вследствие особенностей технологии его изготовления всегда существуют внутренние и внешние дефекты в виде пор, включений, микротрещин. Поры являются одним из факторов, оказывающих

существенное влияние на процесс разрушения керамики. Влияние пор неоднозначно и зависит от их количества, формы, размеров и пространственной ориентации. Как правило, поры локализуются на границах зёрен в особенности на участках стыковки нескольких зёрен. Даже в материалах, обладающих высокой плотностью (более 99 %), наблюдаются остаточные микропоры, расположенные преимущественно по границам зёрен. Поры являются концентраторами напряжений и могут вызывать изменение траектории трещины, которая распространяется в наиболее слабых местах, какими служат границы зёрен. Источником разрушения могут быть микропоры внутри зёрен.

Несмотря на значительные достижения предшествующих разработок, прогресс в совершенствовании указанных материалов в последние годы снизился. Это объясняется тем, что возможности улучшения электрофизических свойств пьезокерамики путем изменения химического состава практически исчерпаны. Вследствие этого на первый план выступает задача поиска новых приёмов совершенствования структуры и морфологии уже существующих материалов, которая может решаться, в частности, за счет применения различных физических воздействий как при приготовлении исходных порошков, так и в процессе изготовления керамики. Такими приёмами могут быть, в частности, методы компактирования сухих нанопорошков, обеспечивающие равномерное распределение плотности в прессовках сложной формы без применения каких-либо пластификаторов, являющихся потенциальными источниками примесей и дополнительной пористости в спекаемых изделиях, минимизацию внутренних напряжений и макродефектов (расслоений и трещин) [17].

2 Образцы и методы

Для образца, полученного электроимпульсным спеканием, использовались различные методы анализа, а именно: рентгендифракционный анализ, оптическая микроскопия и измерение магнитных свойств. Применение нескольких методов исследования материала помогают наиболее качественно и подробно оценить структуру и свойства материала.

2.1 Метод SPS

Электроимпульсное спекание (*Spark Plasma Sintering, SPS*) – которое также известно под названием «технология спекания в электрическом поле» (*FAST, Field Assisted Sintering Technology*) – это новая, инновационная технология спекания, которая играет все большую роль в получении различных материалов, например, наноструктурных, композитных и градиентных материалов. На рисунке 13 представлена установка *Spark Plasma Sintering System LABOX*.



Рисунок 13 – Установка *Labox Sinter Land* ИГиЛ СО РАН

В ходе нашей работы была создана из нанодисперсных порошков оксида алюминия и магния плотная и твердая керамика с мелкозернистой (порядка микрона) структурой. Для этих порошков спекание проводилось на установке *Labox Sinter Land* ИГиЛ СО РАН методом *SPS*, когда импульсы электрического тока проходят через заранее спрессованный порошок. Основным отличием *SPS*

от традиционного метода (при последовательных прессовании и спекании) является подведение импульсного электрического тока непосредственно к образцу, что способствует быстрому нагреву порошка и сохранению в значительной степени его микроструктурных параметров в консолидированном материале. Прессование проводилось в основном при максимальной температуре равной 1400 °С (в дополнительных экспериментах при 1200 и 1600 °С) и давлении 40 МПа. Скорость нагрева была 100 °С/мин, выдержки при максимальной температуре не было. Диаметр полученных образцов 10 мм, а толщина 2,6–3,0 мм. Плотность керамики 3,7–3,95 г/см³ [18].

В классическом горячем прессовании, где джоулево тепло подается извне (индукционным или резистивным нагревателем), между центром и периферией компакта создается значительный градиент температур (пространственная неоднородность температуры), что особенно ярко проявляется у крупногабаритных изделий. Из-за этого возможности горячего прессования крупногабаритных изделий ограничены такими факторами как однородность изделия и свойства материала. Кроме того, цикл горячего прессования длится сравнительно долго, поскольку усилие прессования можно эффективно приложить только по прошествии определенного времени, когда температура выровняется.

Оба недостатка горячего прессования: неоднородность изделий и большая длительность циклов могут быть устранены в технологии *SPS* (рис.14).

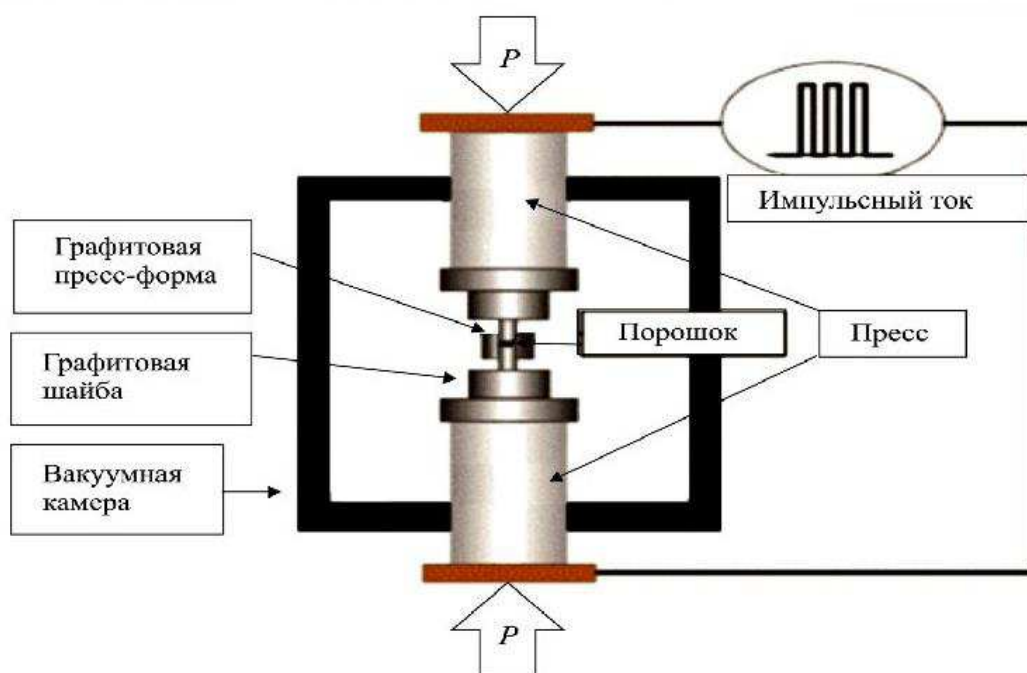


Рисунок 14 – Технология электроимпульсного спекания

Поскольку существует возможность избирательного направления теплового потока в пуансонах и/или матрице, можно добиться практически однородной температуры компакта как в случае электропроводного, так и непроводящего материала. По мере увеличения размера изделия эта задача усложняется.

Метод *SPS* был разработан на основе распространенной технологии горячего прессования, но в *SPS* непосредственно нагреваются и пресс-форма и заготовка. Это происходит либо путем подачи электротока снаружи, через пресс-форму, и/или путем прямого протекания тока непосредственно через прессуемую заготовку. Подача электроэнергии происходит от специального генератора импульсов постоянного тока, который дает пользователю широкие возможности управления импульсами в фиксированном диапазоне, и для адаптации к преимущественным условиям в заготовке (пресс-форме) в самом материале. В связи с этим особенное значение приобретает генератор импульсов постоянного тока.

Применение графитовых материалов в конструкции пресс-форм это логичное и, в принципе, правильное решение. Тем не менее, графит следует рассматривать только как основу для дальнейших разработок, поскольку ряд свойств графита, например, его ползучесть и слабая износостойкость, требуют поиска более подходящих материалов, способных гарантировать непрерывную эксплуатацию *SPS*-систем [19].

2.2 Рентгендифракционный анализ

Каждый химический элемент обладает своим типом кристаллической решетки. Абсолютное большинство материалов состоит из нескольких фаз. Образование твердого раствора не изменяет типа решетки растворителя, но изменяет межплоскостные расстояния и соответственно положение дифракционных максимумов, а при упорядочении и их интенсивность. Расшифровка качественного фазового состава и количественного соотношения разных фаз, определение типа и состояния твердых растворов, их возможной предельной концентрации являются наиболее распространенными материаловедческими задачами структурного анализа.

Цель: освоить принципы выбора метода фазового количественного анализа в связи с особенностями объекта.

Основной задачей РФА является идентификации различных фаз в смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме. Когерентно рассеянные рентгеновские лучи интерферируют между собой, при этом дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, поскольку межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения.

Рентгеновская дифрактометрия проводилась на рентгеновском дифрактометре *D8 ADVANCE* (рис. 15) фирмы «*Bruker*» (Германия) предназначенном для получения и обработки дифракционной картины в условиях, когда требуется особо высокая точность при определении интенсивностей и угловых позиций Брэгговских отражений.

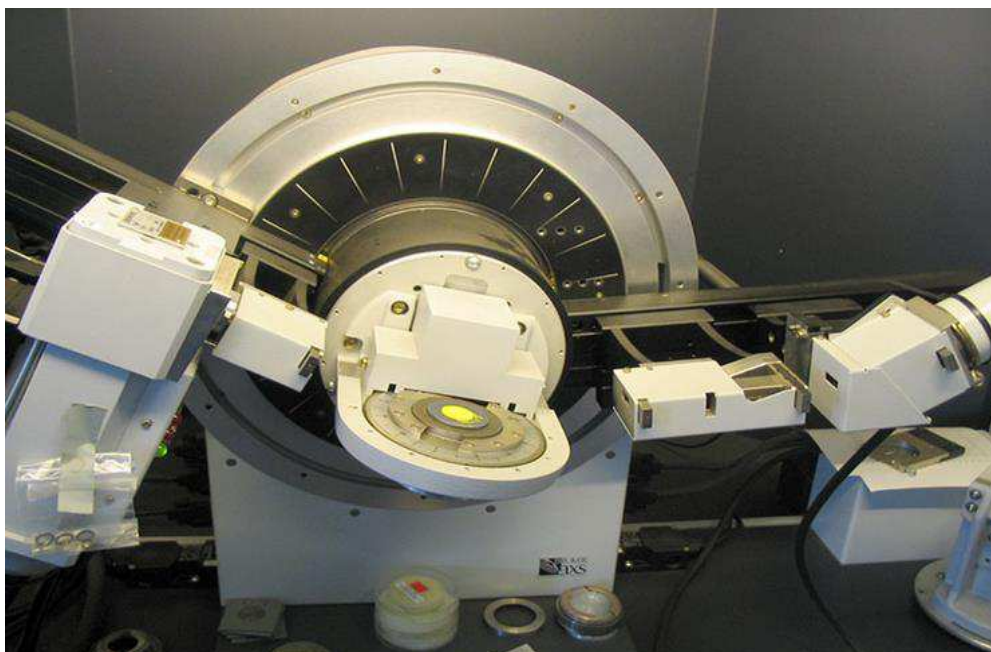


Рисунок 15 – Внешний вид дифрактометра рентгеновского фирмы «Bruker»

Дифрактометр рентгеновский «Bruker» D8 ADVANCE представляет собой стационарный напольный прибор. Он состоит из источника рентгеновского излучения, рентгеновского гониометра, в который помещают исследуемый образец, детектора излучения и электронного измерительно-регистрирующего устройства. Детектором в рентгеновском дифрактометре служат счетчики квантов. По сравнению с рентгеновскими камерами рентгеновский дифрактометр обладает более высокой точностью и чувствительностью. Дифрактометром управляют благодаря ЭВМ.

Схема действия дифрактометра основана на геометрии на отражение (фокусировке) по Брэггу-Брентано (рис. 16).

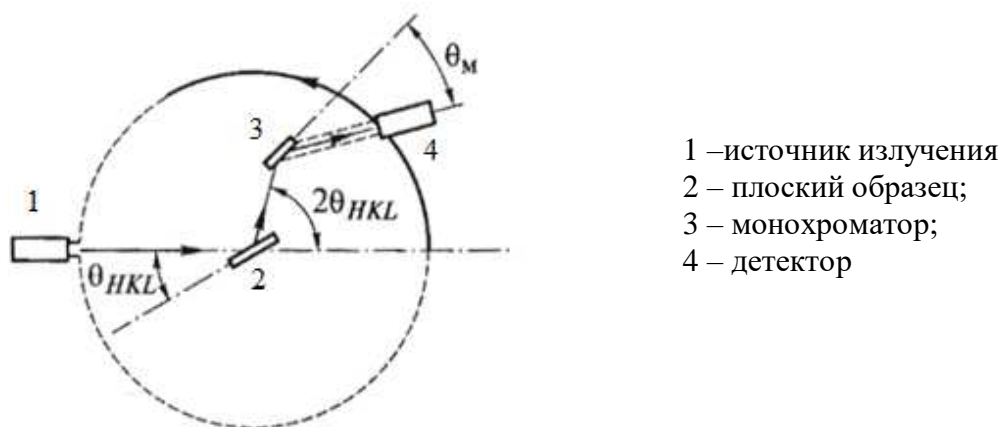


Рисунок 16 – Схема фокусировки по Брэггу-Брентано

Плоский образец (2) вращается в собственной плоскости. На образец попадает полихроматический пучок. Из рассеяния образцом дифрагированного

(отраженного) пучка кристалл-монохроматор (3) выделяет рабочую длину волны $K\alpha$. Монохроматор и детектор (4) жестко связаны на общем основании и поворачиваются с постоянной скоростью или в пошаговом режиме на угол 2θ . Образец одновременно поворачивается на угол θ . Отражение монохроматора принимает детектор счетчика импульсов (4). Сигнал счетчика поступает в систему измерения скорости счета – интенсиметр, а сигнал интенсиметра – в систему регистрации и обработки данных [20].

Дифракция электронов, рассеянных кристаллической решеткой, так же как дифракция рентгеновских лучей, описывается уравнением Вульфа-Брэгга. Однако, учитывая малость длины волны и, следовательно, малость углов θ , это уравнение можно записать в виде (2.1)

$$r = \frac{\lambda L}{d}, \quad (2.1)$$

где r – расстояние от рефлекса до следа первичного пучка;
 L – расстояние от образца до фотографической пластинки, мм;
 λ – длина волны излучения.

Если объект состоит из множества беспорядочно ориентированных кристаллов, дифрагированные электроны образуют конус лучей, пересекающих экран по кольцу, радиус которого измеряя, легко найти межплоскостное расстояние по формуле (2.2)

$$d = \frac{\lambda n}{2 \sin \theta}, \quad (2.2)$$

где d – межплоскостное расстояние;
 n – порядок дифракционного максимума;
 λ – длина волны;
 θ – угол скольжения.

Практически удобно калибровать прибор по дифракционной картине для какого-либо известного вещества при данной длине волны.

Условие Вульфа-Брэгга определяет направление максимумов дифракции упруго рассеянного на кристалле рентгеновского излучения и имеет вид формулой (2.3)

$$2d \sin \theta = n \lambda, \quad (2.3)$$

где d – межплоскостное расстояние;
 θ – угол скольжения (брегговский угол);
 n – порядок дифракционного максимума;
 λ – длина волны.

Расшифровка рентгенограмм фаз, полученных при спекании Al_2O_3+MgO представлена в третьей главе.

2.3 Оптическая микроскопия

Оптическая микроскопия является одним из основных инструментов для исследователей, работающих в самых разных областях науки. Со времени создания первых микроскопов в XII веке их конструкция и качество получаемых изображений значительно усовершенствовались, и в настоящее время широкопольный оптический микроскоп представляет собой технически сложное устройство, обеспечивающее визуализацию объектов субмикронного размера.

Задачей металлографических исследований является установление взаимосвязи между качественными и количественными характеристиками структуры, с одной стороны, и механическими, технологическими и эксплуатационными свойствами материалов с другой. Исследования микроструктуры проводили путем визуального наблюдения и фотографирования микроструктуры непрозрачных объектов в отраженном свете на металлографическом микроскопе *Carl Zeiss Axio Observer Z1m* и при увеличениях от 50 до 1000 крат. Фотосъемку проводили при помощи специального устройства цифровой визуализации изображений *AxioCam MRc5*. На рисунке 17 представлен оптический микроскоп проходящего света *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*.



Рисунок 17 – Оптический микроскоп *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*

В оптическом микроскопе свет источника сначала проходит через образец, а затем попадает в объектив. Существует два типа микроскопов проходящего света. В микроскопах светлого поля в отсутствие образца поле зрения яркое. Из образца свет сразу попадает в объектив. Точки образца, где свет поглощается или рассеивается, выглядят более темными. В микроскопах темного поля освещение боковое, и в отсутствие образца свет в объектив не попадает. Когда свет, рассеянный некоторой точкой образца, попадает в объектив, она выглядит яркой на темном фоне. В материаловедении обычно применяется ме-

тод темного поля в отраженном свете. Он используется для исследования непрозрачных препаратов, например, шлифов металлов с высоким коэффициентом отражения. Осветительный канал состоит из источника света 1, коллектора 2, дополнительной линзы 4, в фокусе которой устанавливают кольцевую диафрагму 3 (рис. 18). Световой поток в виде полого цилиндра, отражаясь от полупрозрачного зеркала 5, попадает на параболическое зеркало 6 (эпиконденсор). Каждая точка препарата 7 освещается световым пучком в виде полого конуса. При отсутствии дефектов или рассеивающих элементов на поверхности объекта свет, зеркально отражаясь от поверхности, непосредственно в объектив 8 не попадает. Объектив совместно с тубусной линзой 9 создаёт в плоскости полевой диафрагмы 10 окуляра 11 изображение только тех элементов препарата, на которых произошло диффузное рассеяние света. На тёмном фоне видны светлые изображения частиц структуры поверхности.

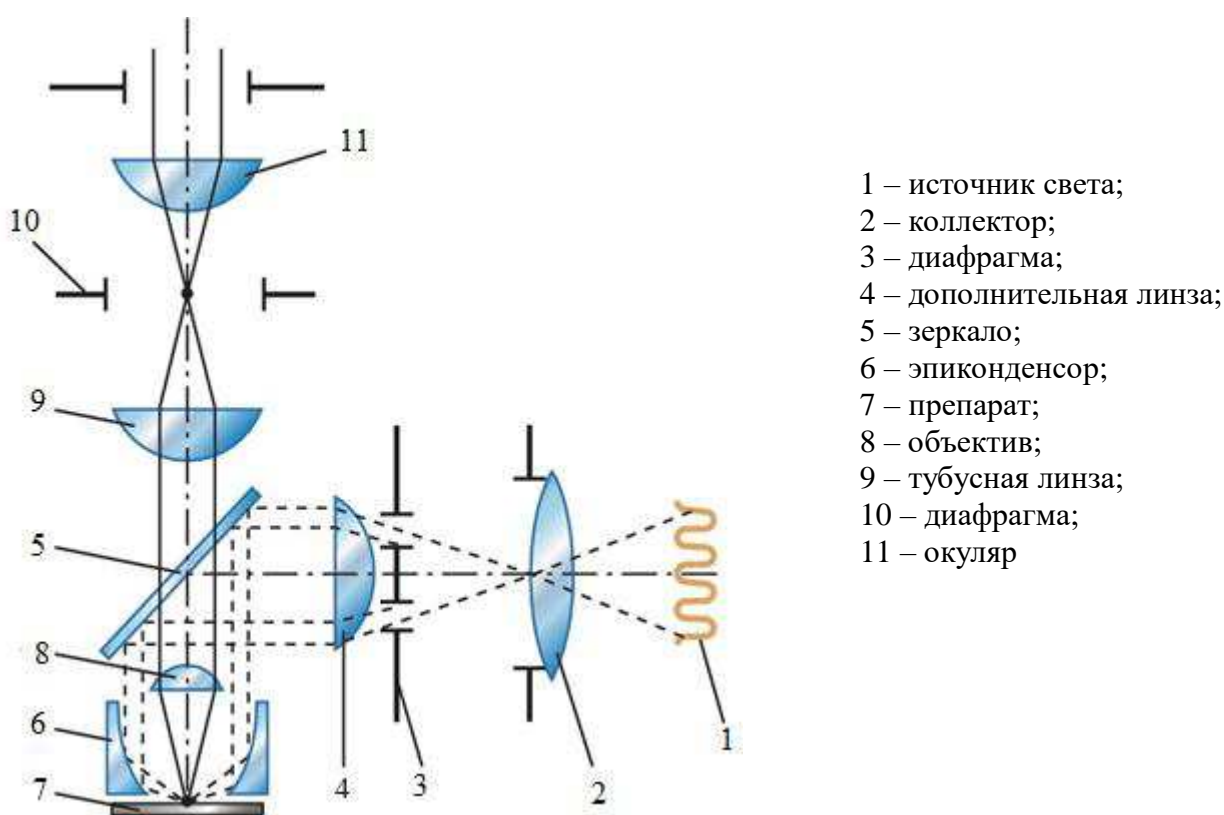


Рисунок 18 – Схема оптического микроскопа проходящего света

Получаемое изображение может быть сфотографировано специализированной цифровой камерой, позволяющей делать снимки с большой выдержкой. Для некоторых изображений это время может достигать 60 минут [21].

Снимки микроструктур образцов спеченной керамики Al_2O_3 и MgO под увеличением от 50 до 1000 крат представлены в третьей главе.

2.4 Методы измерения магнитных свойств

Распространенным структурно-чувствительным способом контроля состояния металлических образцов является определение различных магнитных свойств, позволяющее без разрушения детали судить о ее фазовом составе [22].

Метод магнитных крутящих моментов. Исследование зависимости намагниченности от угла поворота магнитного поля, определяли методом крутящих моментов в торсионном магнитометре (рис. 19).

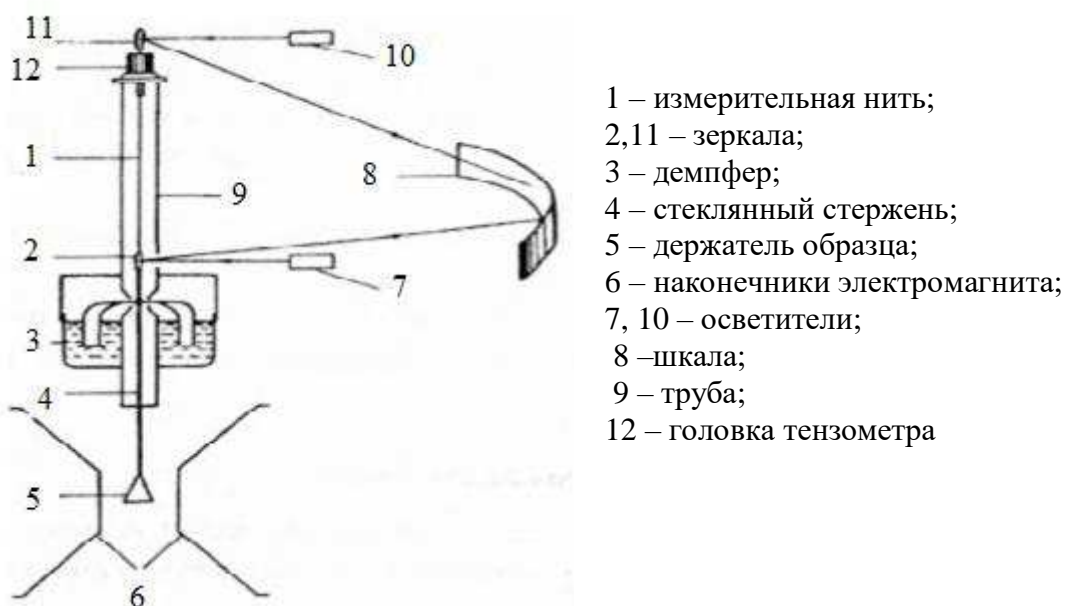


Рисунок 19 – Схема устройства торсионного магнитометра

Принцип работы: Вращающийся вокруг своей оси электромагнит создает поле напряженности 16 кЭ. Положение образца фиксируется с помощью зеркала 2. Угол закручивания нити α определяется по отображению светового зайчика на измерительной шкале, отбрасываемого зеркалом 11. Расстояние от оси до шкалы 3 м. Демпферная жидкость – вакуумное масло. Измерительный элемент аннзиметра – вольфрамовая нить.

Сам метод состоит в том, что исследуемый образец, подвешенный на вертикальной нити помещают в магнитное поле H и измеряют угол закручивания нити с углом ψ при различных ориентациях поля относительно образца (рис. 20). Это показывает измерение зависимости вращающего момента от направления намагниченности насыщения относительно ОЛН. Намагниченность занимает промежуточное значение и составляет уже угол θ с направлением поля H .

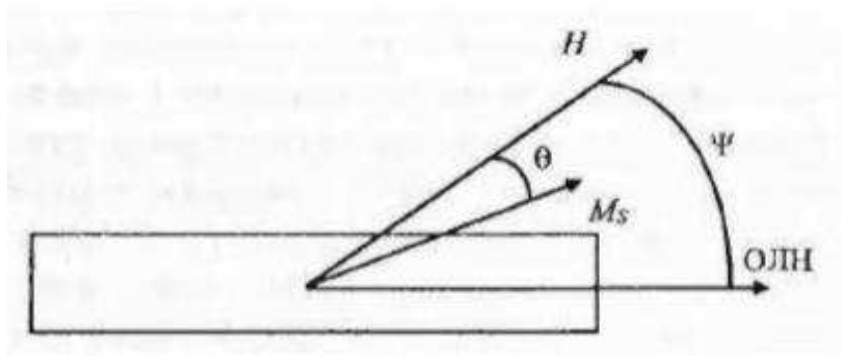


Рисунок 20 – Схема расположения пленки и магнитного поля

При условии, что система находится в равновесии будет выполняться следующее условие (2.4)

$$L_{\text{маг}} = L_{\text{крут}} = C\alpha, \quad (2.4)$$

где $L_{\text{крут}}$ – магнитный крутящий момент, Э;
 C – постоянная прибора;
 α – угол закручивания нити,

Из этого условия можно сделать вывод, что процесс измерения сводится к определению $L_{\text{крут}}$, θ , ψ . Комбинация этих параметров позволяет получать из уравнения (2.4) линейную зависимость между ними (2.5)

$$\frac{\psi H}{L_{\text{крут}}} = \frac{1}{MsV} + \frac{H}{2KV}, \quad (2.5)$$

где H – внешнее магнитное поле;
 $L_{\text{крут}}$ – магнитный крутящий момент, Э;
 M – магнитный момент;
 V – объем магнетика;
 ψ – электрический потенциал;
 K – магнитное сопротивление.

Строя зависимости $\psi H / L_{\text{крут}} = f(H)$ (рис. 21), получают искомые значения M_S и K , зная объем образца V . При этом точка пересечения прямой с осью OY позволяет определить M_S , точка пересечения с осью OX дает значение поля $H_k = 2K / M_S$.

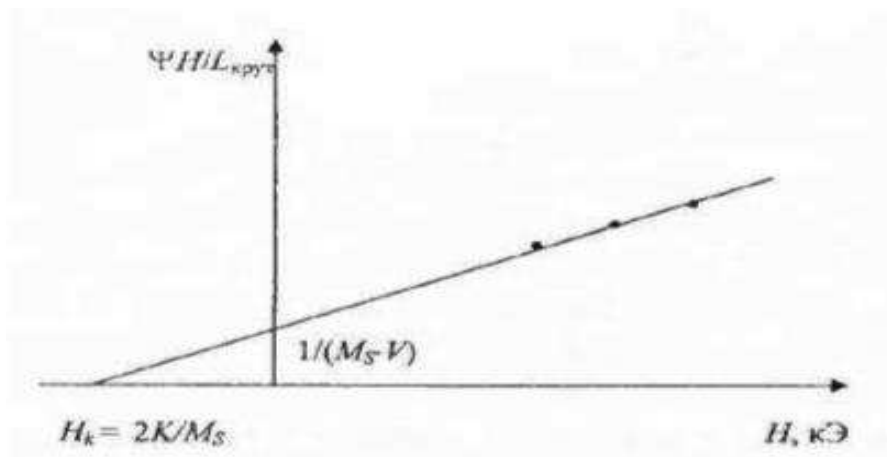


Рисунок 21 – График зависимости величины $\psi H / L_{\text{крут}}$ от поля

Крутящий момент можно определить по формуле (2.6):

$$L_{\text{крут}} = MH \sin \theta, \quad (2.6)$$

где H – внешнее магнитное поле;
 M – намагниченность образца;
 θ – угол вращения магнитного поля относительно образца, подвешенного на стеклянной нити.

Результатами магнитных исследований на торсионном магнитометре являются полученные соответствующие петли гистерезиса. На рисунке 22 приведена кривая намагничивания. Данная кривая построена в координатах по оси M – намагниченность, по оси H – напряженность магнитного поля [23].

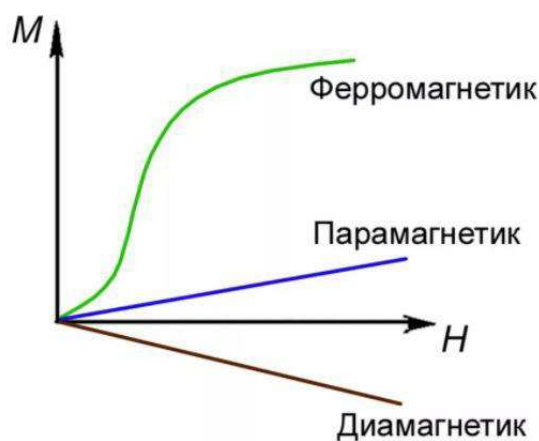


Рисунок 22 – Кривая намагничивания

График намагниченности фазы, полученной в результате спекания будет представлен в третьей главе.

3 Исследовательская часть

Достоверность полученных результатов и выводов подтверждается:

- применением современных методов исследования в материаловедении: оптическая микроскопия, методы рентгеноструктурного анализа, магнитометрические методы;
- сопоставление полученных результатов с современными данными других авторов.

3.1 Исследование с помощью оптического микроскопа

Исследование образцов керамики, полученных методом SPS, проводилось при помощи оптического микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer Zlm*. При температуре 1200 образец представлен фазой α - Al_2O_3 с возможными примесями различных фаз. С повышением температуры содержание фазы оксида алюминия уменьшается. На рисунке 23 представлены микроструктуры спеченных образцов при увеличении $\times 100$.

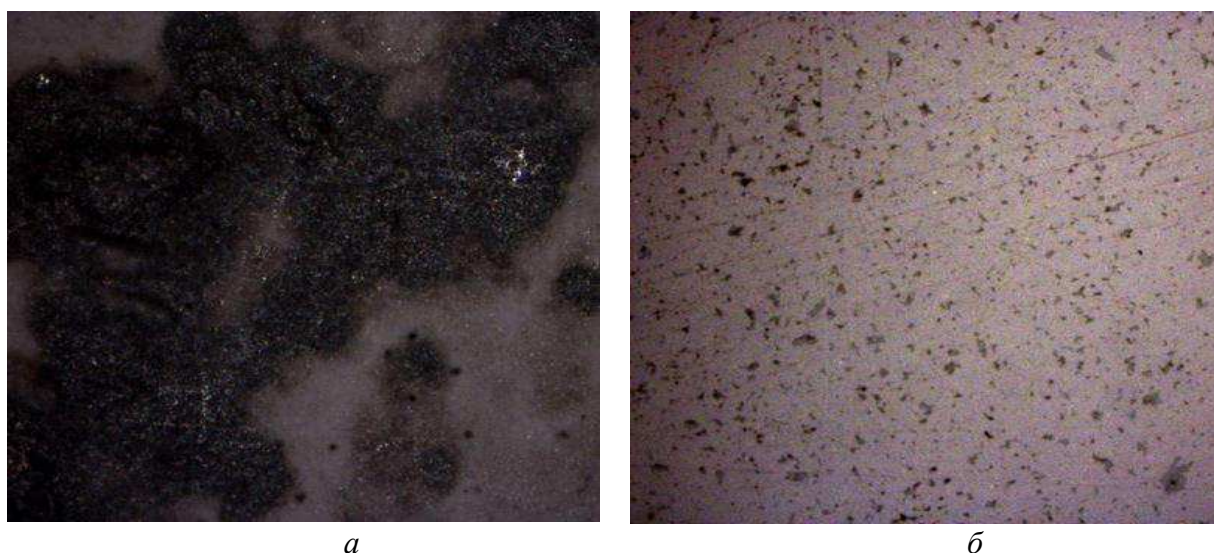


Рисунок 23 – Микроструктуры спеченных образцов (Al_2O_3 и MgO), $\times 100$:
a – при $t = 1200$ °С, *б* – при $t = 1400$ °С

На рисунке 24 ярко выражена переходная зона фаз в композиционной керамике при температуре 1200 °С. Данный характер межслойных границ позволяет повысить прочность соединения слоев разнородных оксидов. Данная зона имеет ассиметричный характер, что связано с различной плотностью спекаемых материалов (табл. 1).

Таблица 1 – плотность минералов

Фаза	Al_2O_3	MgO	MgAl_2O_4	MgCO_3
ρ , г/см ³	3,988	3,584	3,582	3,009

В работе [24] при спекании оксидов алюминия и магния также была ярко выражена переходная зона.

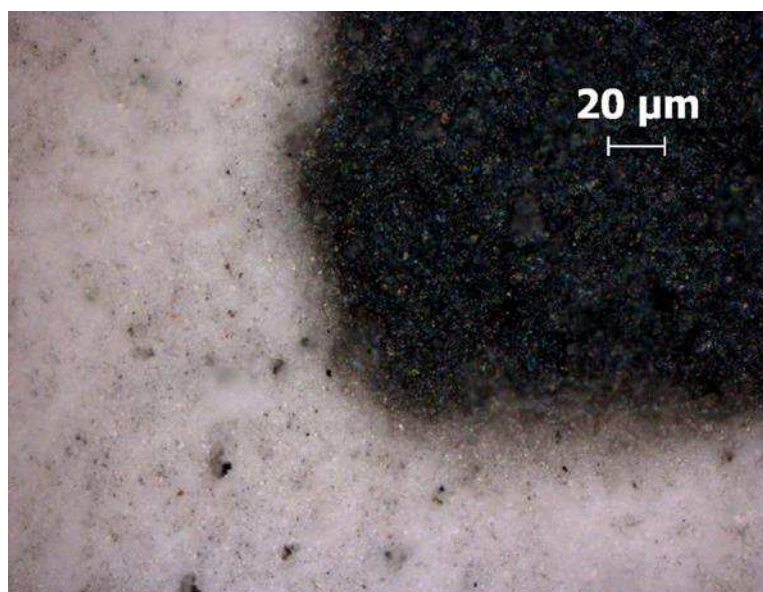


Рисунок 24 – Микроструктура спеченного образца (Al_2O_3 и MgO), $\times 20$
при $t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$

При $t = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается более однородная структура, ярко выраженных переходных зон нет (рис 25, *a*). С повышением температуры на $100\text{ }^\circ\text{C}$ структура остается практически без изменений (рис. 25, *б*).

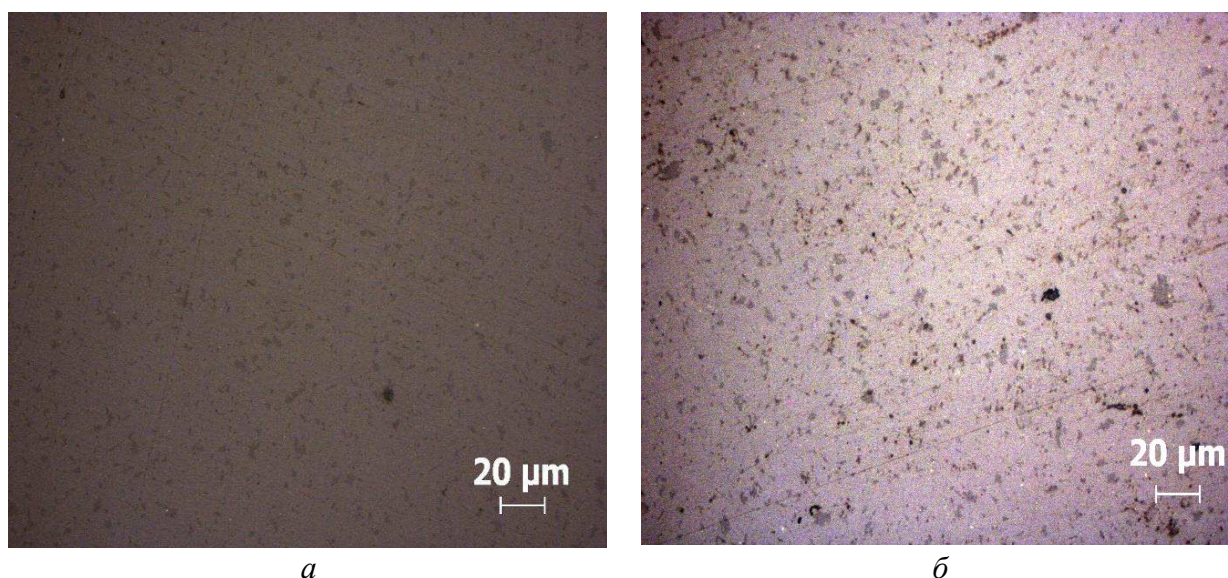


Рисунок 25 - – Микроструктура спеченного образца (Al_2O_3 и MgO), $\times 20$:
a – при $t = 1400\text{ }^\circ\text{C}$, *б* – $t = 1500\text{ }^\circ\text{C}$

В работе [25] автором Мали В. И. также была исследована микроструктура спеченных образцов керамики Al_2O_3 и MgO методом *SPS* на сканирующем электронном микроскопе (рис. 26)

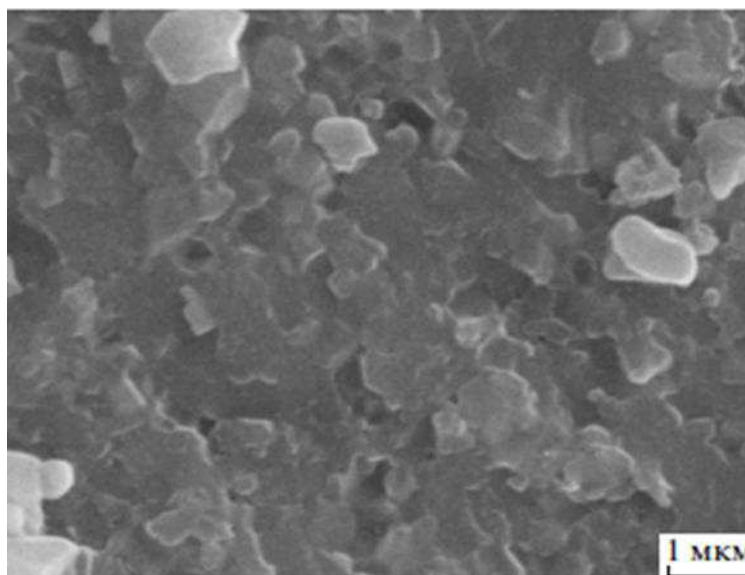


Рисунок 26 – Сканирующая электронная микроскопия керамики, приготовленной по методу SPS из порошка оксида алюминия Al_2O_3 и MgO при $t = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ [25]

В работе [26] также были исследованы свойства оксида алюминия и его структура при спекании методом *SPS*.

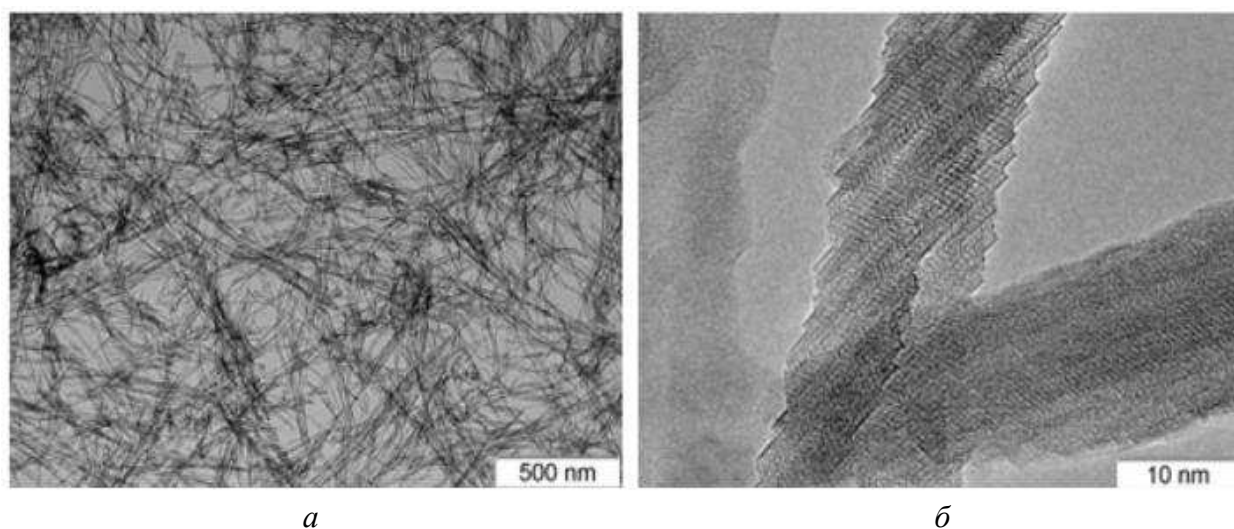


Рисунок 27 – Микрофотографии нановолокон оксида алюминия при увеличении:
 a – 500 нм, b – 10 нм [26]

Таким образом данный образец композиционной керамики по данным исследования фазового состава содержали основную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд ромбоэдрической модификации), а в виде примеси – шпинель MgAl_2O_4 (кубическая модификация).

3.2 Рентгенофазовый анализ

Задача качественного рентгенофазового анализа – определение природы кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Анализ основан на том, что каждое индивидуальное соединение дает специфическую рентгенограмму с определенным набором линий (дифракционных максимумов) и их интенсивностью. В настоящее время имеются достоверные рентгенографические данные о большом числе известных кристаллических соединений.

Образцы керамики, полученные при спекании Al_2O_3 и MgO при температурах $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и $1400\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно, были сняты при комнатной температуре на установке «Bruker». В итоге были получены две дифрактограммы керамики, представленные на рисунках 28 и 29. Были выделены наиболее яркие пики и расшифрованы по формуле Вульфа-Брэгга (2.3).

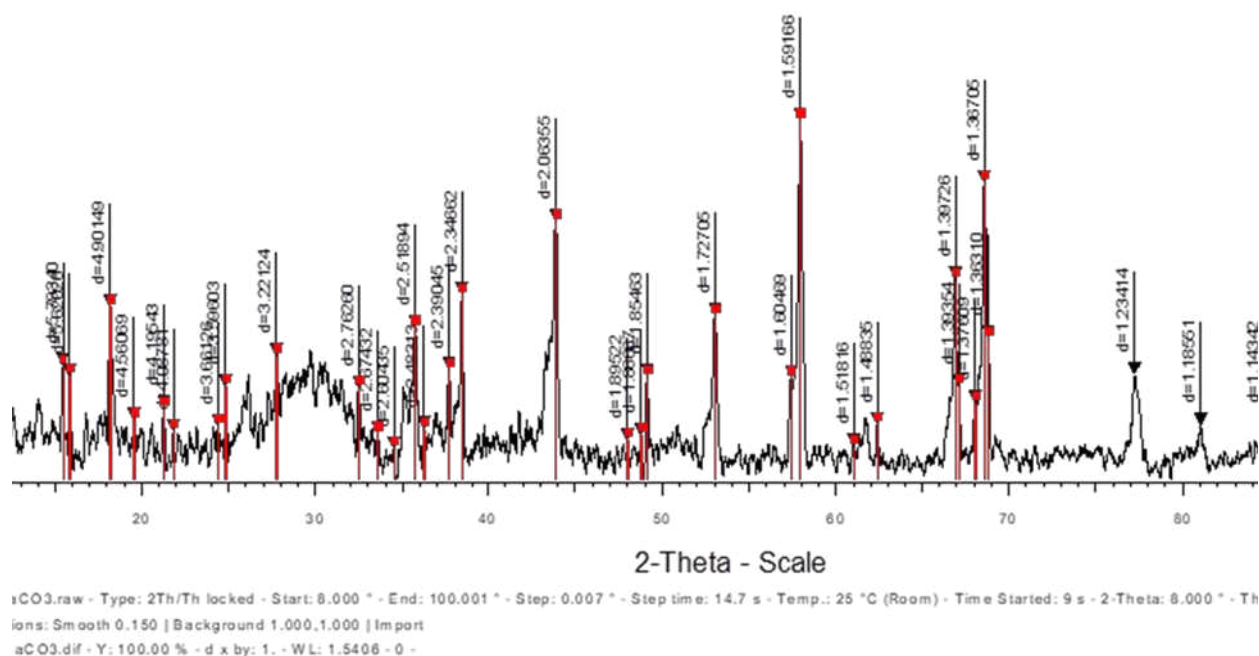


Рисунок 28 – Дифрактограмма образца Al_2O_3 и MgO при $t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$

Исходя из дифрактограммы образца, показанной на рисунке 28, были получены значения угла 2θ . При помощи данных значений были вычислены θ и $\sin\theta$, а также межплоскостное расстояние d . Применяя полученные значения d , а также данные d , полученные экспериментальным путем, были найдены фазы, которые показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Расшифровка картины дифракции рентгеновских лучей, приведенной на рисунке 22

№	$d, \text{Å}$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	MgAl_2O_3	Al_2O_3	MgCO_3
1	4,560		-202 (-0,06)		001 (-0,05)	
2	2,762		- 204 (-0,042)	010 (-0,022)	100 (-0,012)	104 (-0,02)
3	2,518	104 (+0,034)	220 (+0,042)		002 (+0,022)	006 (0,015)
4	2,483		221 (-0,053)		002 (+0,007)	
5	2,390	110 (-0,011)		302(+0,038)	101 (+0,02)	
6	2,346		114 (-0,036)			110 (-0,028)
7	2,063	113 (+0,022)	-422 (-0,053)	204 (-0,005)		113 (+0,039)
8	1,895		- 423 (- 0,015)			202 (+0,044)
9	1,854		- 132 (-0,054)		102 (-0,014)	
10	1,727	024 (+0,013)	-316 (+0,003)	114 (+0,02)		116 (-0,027)
11	1,604	116 (-0,003)	- 333 (+0,006)	313 (+0,064)	110 (-0,019)	
12	1,591	211 (-0,045)			110 (0,015)	
13	1,518	112 (- 0,004)	- 117 (+0,022)	314 (-0,008)	111 (-0,014)	211 (-0,008)
14	1,488		333 (+0,002)	413 (-0,007)	103 (-0,047)	122 (+0,000)
15	1,397	214 (+0,007)	240 (-0,007)	601 (+0,005)	103 (+ 0,022)	214 (+0,009)
16	1,376	300 (-0,002)		504 (-0,002)	200 (-0,003)	208 (-0,005)
17	1,367			306 (+0,005)	201 (-0,041)	
18	1,363		713 (-0,023)	007 (-0,019)	112 (-0,019)	119 (-0,009)
19	1,234	208 (+0,042)	-823 (+0,056)	320		0012 (+0,018)
20	1,185	220 (+0,005)	-428 (+ 0,045)	613 (-0,016)	202 (0,012)	128 (-0,005)
21	1,143	223 (+0,004)		710 (-0,032)	104 (+0,012)	220 (+0,015)
22	1,121	312 (+0,004)		614 (-0,011)		223 (+0,009)
23	1,096	021 (+0,003)		125 (+0,002)	203 (-0,041)	1112 (+0,005)
24	1,040	226 (+0,003)		507 (+0,015)	203 (+0,016)	226 (+0,011)

Рассмотрим дифрактограмму спеченного образца керамики Al_2O_3 и MgO при $t = 1400$ °C (рис.29), а также расшифровку картины дифракции рентгеновских лучей (табл. 3).

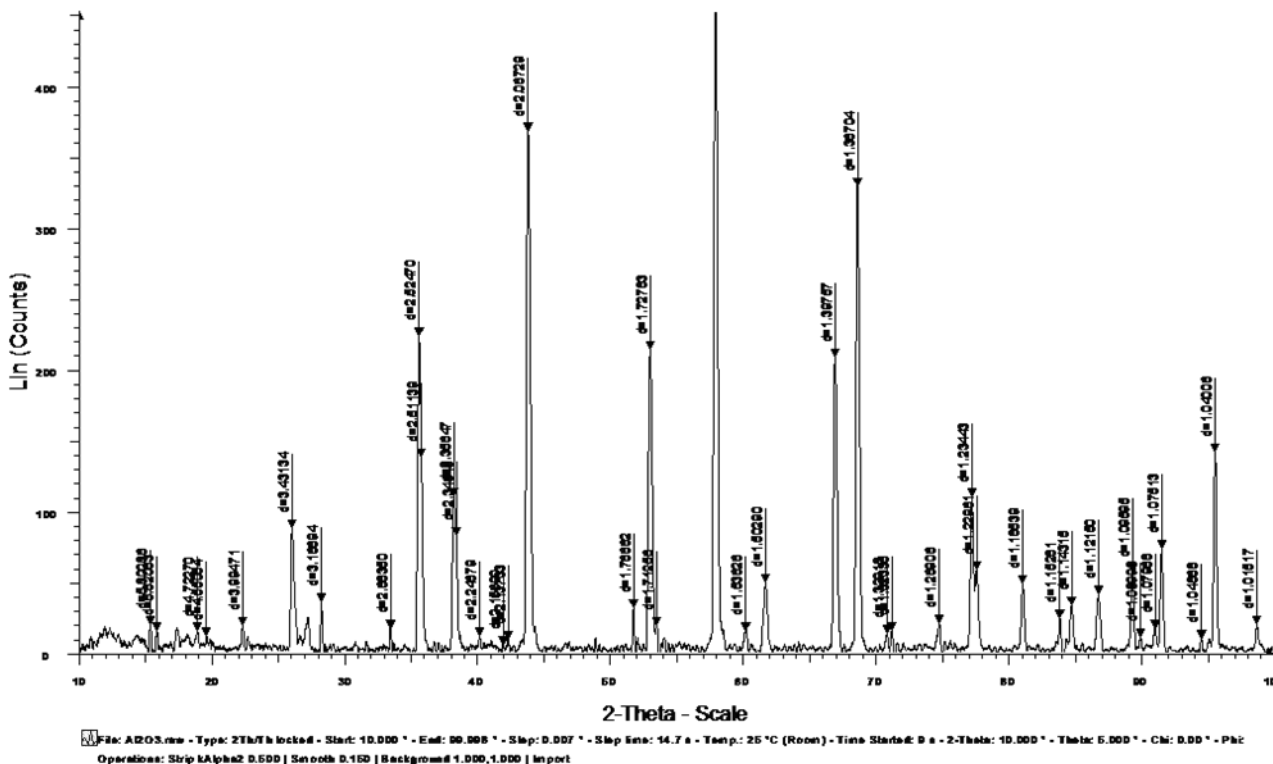


Рисунок 29 – Дифрактограмма образца Al_2O_3 и MgO при $t = 1400$ °C

Таблица 3 – Расшифровка картины дифракции рентгеновских лучей, приведенной на рисунке 22

№	d , Å	α - Al_2O_3	γ - Al_2O_3	MgAl_2O_3	Al_4C_3	MgCO_3
1	4,550		-202 (-0,05)			
2	3,431	012 (+0,048)				
3	3,166			202 (-0,011)		
4	2,683		-204 (-0,037)	010 (+0,057)	101 (-0,189)	104 (+0,059)
5	2,524	104 (+0,028)	220 (+0,036)			
6	2,511		221 (-0,081)		015 (-0,008)	006 (-0,008)
7	2,356	110 (+0,023)	114 (-0,046)	302 (+0,072)		110 (-0,038)
8	2,137		510 (-0,027)	303 (-0,034)	018 (-0,015)	113 (-0,035)
9	2,067	113 (+0,018)	-422 (-0,057)	204 (-0,009)	0012 (+0,021)	202 (-0,128)
10	1,766	024 (-0,026)		114 (-0,019)	1010 (+0,125)	024 (+0,003)
11	1,712			313 (-0,044)	0015 (-0,045)	116 (-0,012)
12	1,591	116 (+0,01)	-117 (-0,051)	314 (-0,081)	1013 (+0,01)	
13	1,502	122 (+0,012)		413 (-0,021)	0114 (+0,017)	211 (+0,008)
14	1,397	214 (+0,007)	240 (-0,007)	504 (-0,019)	205 (-0,008)	300 (-0,059)
15	1,367	300 (+0,007)		306 (+0,005)	100 (+0,008)	119 (-0,013)
16	1,323		713 (+0,017)	220 (-0,019)	1112 (-0,02)	

Анализ дифрактограммы спеченного образца керамики Al_2O_3 и MgO при $t = 1400$ °С показал, что в полученных композитах присутствуют рефлексы карбида алюминия. Расчет параметров кристаллической решетки карбида алюминия показал качественное согласие с известными данными для Al_4C_3 : $a = 0,3338$, $c = 2,4996$, – которые для карбида алюминия составили: $a = 0,33618$ нм, $c = 2,3689$ нм. Установлено, что карбид алюминия в материалах образуется вне зависимости от времени изотермической выдержки под давлением и температуры синтеза, однако его объемное содержание изменяется, параллельно меняется параметр решетки [27].

Таким образом рентгеновский анализ показал сложный фазовый состав спеченного образца керамики из оксидов алюминия и магния. При нагреве выше 1200 °С выделяются фазы Al_2O_3 и MgCO_3 , а при $t = 1400$ °С из оксикарбида алюминия появляется новая фаза – Al_4C_3 .

3.3 Исследование магнитных свойств

Исследование магнитных свойств было проведено на установке магнитометр (рис. 30) принцип действия которого был описан во второй главе.



Рисунок 30 – Торсионный магнитометр

Все магнетики делятся на слабо- и сильномагнитные материалы. Их главное отличие состоит в показателе магнитной проницаемости вещества. Если данный показатель ниже 1 – то такие материалы, называют диамагнетики, если показатель выше – ферромагнетики, т.е. чем выше данный показатель, тем сильнее выражены магнитные свойства у исследуемого объекта. Al_2O_3 и MgO – это типичные диамагнетики. Такие металлы, как Ni , Co , Fe – это представители ферромагнетиков.

Сравним магнитные свойства полученных в результате спекания фаз Al_2O_3 и MgO с $\alpha\text{-Fe}$ [28].

Таблица 6 – магнитные свойства минералов

Фаза	Al ₂ O ₃	MgO	MgAl ₂ O ₄	MgCO ₃	α-Fe
Показатель объемной магнитной восприимчивости	-0,14·10 ⁶ -1,4·10 ⁶	-0,85·10 ⁶	2,2·10 ⁶	68·10 ⁶	1500·10 ⁶

Показатель объемной магнитной восприимчивости – указывает притягивается ли материал или отталкивается от внешнего магнитного поля. Он напрямую связан с магнитной проницаемостью вещества (3.1)

$$\mu = 1 + \chi, \quad (3.1)$$

где μ – магнитная проницаемость;
 χ - объемная магнитная восприимчивость.

Исходя из результатов таблицы 6, наблюдаем, что только лишь у одной фазы MgCO₃ данный показатель выше нуля. При исследовании магнитных свойств, было обнаружено, что карбидная фаза – Al₄C₃ задает магнитное поведение образца.

На рисунке 31 приведена кривая крутящего момента полученная с образца спеченного порошка, содержащего фазу Al₄C₃.

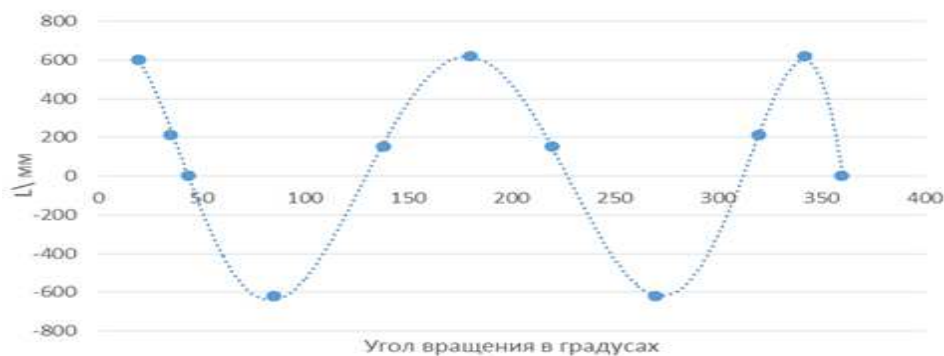


Рисунок 31 – Кривые крутящих моментов, снятые в магнитном поле 6 кЭ

Из кривой крутящего момента видно, что образец имеет две оси легкого намагничивания: в плоскости пленки и перпендикулярно к ней. Намагниченность в образце появляется благодаря тому, что атомы в структуре Al₄C₃ смещены в междоузлия и имеют координаты, выраженные иррациональными числами. Такие атомы имеют возбужденную электронную структуру. Проводится спин-поляризованный расчет такой электронной структуры. Результаты расчета свидетельствуют о появлении ненулевого магнитного момента при смещениях атомов алюминия и углерода.

3.4 Особенности строения кристаллических фаз в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$ полученной спеканием SPS

В результате спекания нанодисперсных порошков оксидов алюминия и магния были получены следующие фазы: оксикарбид алюминия – Al_2OC , карбонат магния – MgCO_3 и карбид алюминия – Al_4C_3 .

Рассмотрим фазу MgCO_3 . Магнезит – это минерал, природный карбонат магния. Обладает целым рядом благоприятных физико-химических свойств: высокой огнеупорности, шлакоустойчивости, теплоемкости, прочности, износоустойчивости и способности сохранять постоянство объема при длительном воздействии высоких температур. В работе [29] представлена 3d структура магнезита (рис. 32, б).

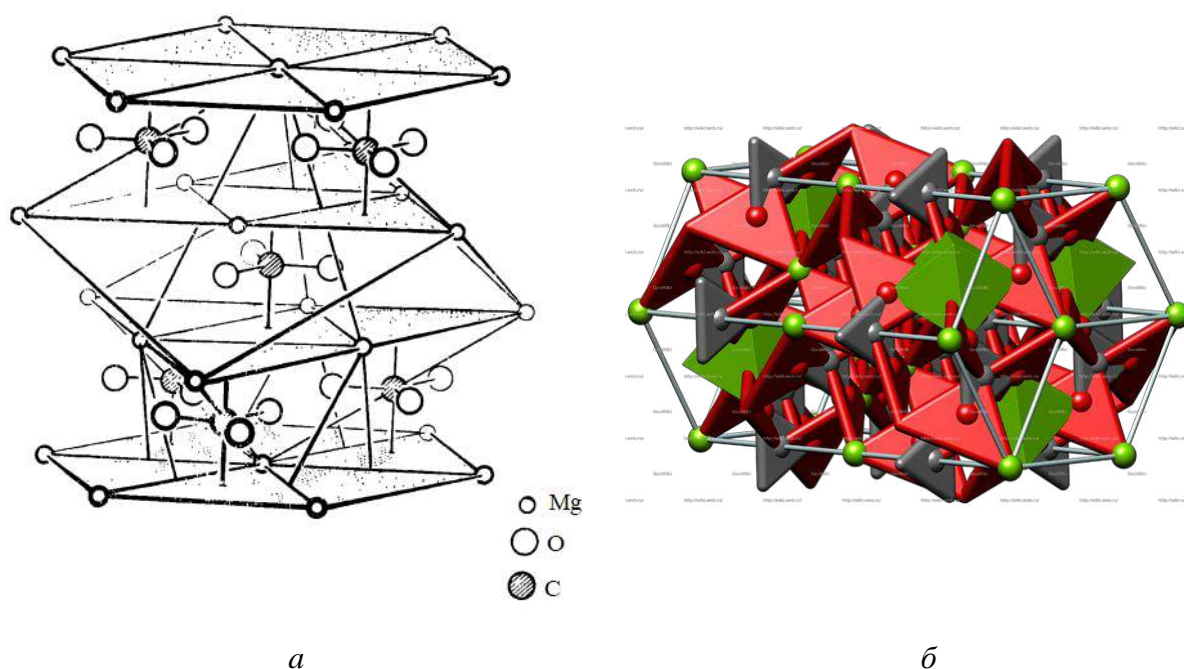


Рисунок 32 – Фаза MgCO_3 : *a* – кристаллическая структура MgCO_3 [30], *б* – 3d модель кристаллической структуры MgCO_3 [29]

В настоящее время магнезит в основном применяется в огнеупорной промышленности, при производстве вяжущих материалов, а также в электротехнической промышленности.

В работе [31] на основании результатов рентгенографического и микронзондового анализов было выявлено две структуры Al_2OC – $\alpha''\text{-Al}_2\text{OC}$ и $\alpha'\text{-Al}_2\text{OC}$. Упорядочивание расположения атомов в структурах $\alpha'\text{-Al}_2\text{OC}$ и $\alpha''\text{-Al}_2\text{OC}$ приводит к образованию $\alpha\text{-Al}_2\text{OC}$. На основании представленной интерпретации экспериментальных данных, было установлено, что α' - и $\alpha''\text{-Al}_2\text{OC}$ не являются низко- и высокотемпературными модификациями, а представляют собой метастабильные формы монооксикарида алюминия, образование которых определяет процессы упорядочивания структуры Al_2OC . Дополнительные ре-

флексы на рентгенограмме этой модификации указывают на наличие орторомбической сверхструктуры. Существование нескольких структурно отличных форм $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$ объясняет противоречивость литературных данных по физико-химическим свойствам этого соединения. Возможные варианты структуры представлены на рисунке 33 [31].

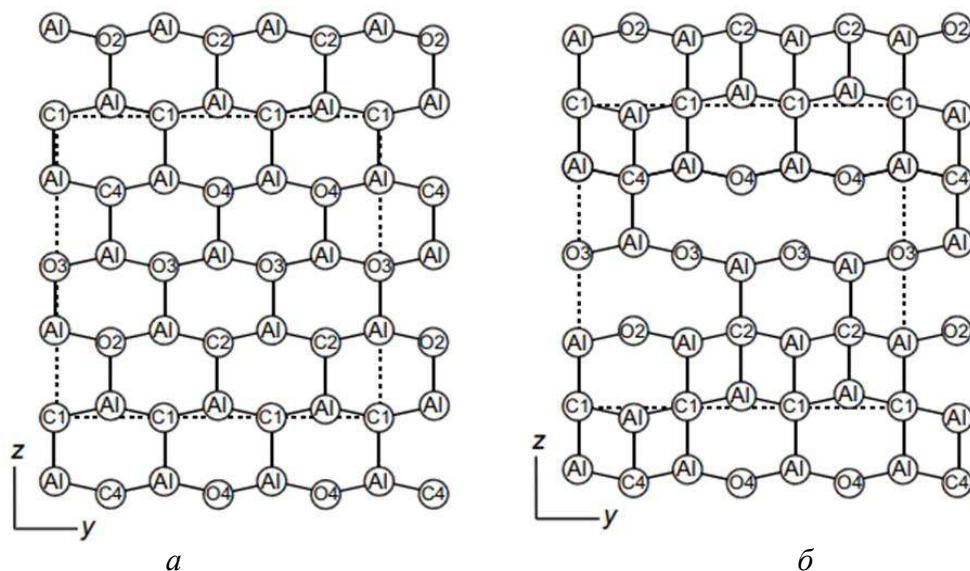


Рисунок 33 – Модели сверхструктуры $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{C}$: *a* – атомы Al занимают один из двух наборов тетраэдрических пустот; *б* – атомы Al занимают оба набора тетраэдрических пустот

Исходя из полученных данных таблиц 2 и 3 наблюдаем, что при повышении температуры спекания изменяется фазовый состав образцов. В работе [32] с помощью данных зависимости энергии Гиббса ΔG_T^0 от температуры T для реакций, протекающих в система Al-O-C была построена тройная диаграмма состояния в интервале температур 1000–1800 °C (рис. 34)

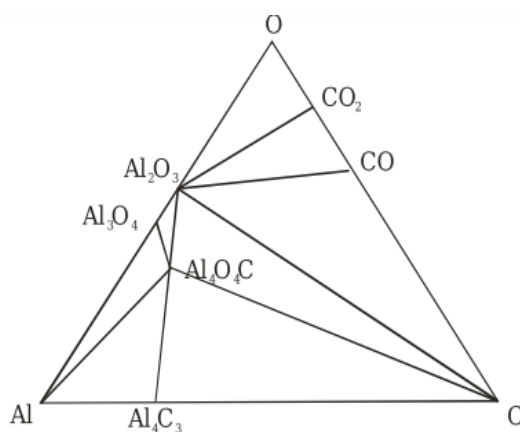


Рисунок 34 – Триангуляция системы Al-O-C

Согласно этим расчетам установлено, что в системе Al-O-C в интервале температур 1000–1700 °C сосуществуют следующие фазы: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C-Al}_4\text{C}_3$, $\text{Al}_3\text{O}_4\text{-Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al-Al}_4\text{O}_4\text{C}$, $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C-C}$.

При восстановлении алюминия из Al_2O_3 углеродом создаются термодинамические условия для образования тугоплавких оксикарбидов, например $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ (58,6 % Al, 34,7 % O и 6,52 % C) и Al_2OC (65,8 % Al, 19,51 % O и 14,69 % C). Тетракарбид $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ устойчив до 1890 °C. При этой температуре он перитектически превращается в Al_2OC и жидкость. Монооксикарбид Al_2OC при ~2000 °C также перитектически превращается в карбид Al_4C_3 и жидкость. Эвтектика состава Al_2O_3 и $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ плавится при ~1835 °C.

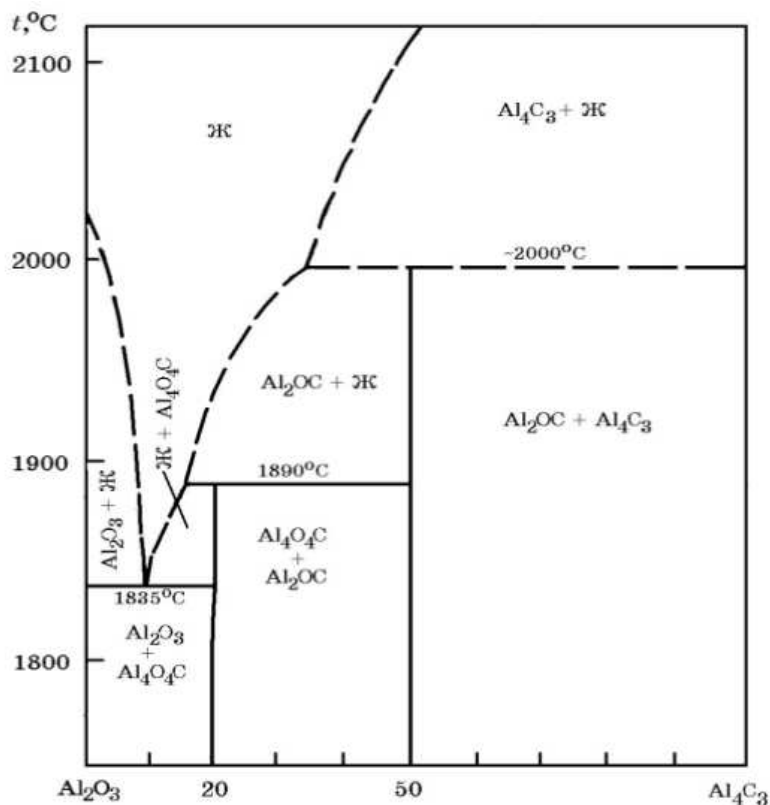


Рисунок 35 – Диаграмма фазовых равновесий в система Al_2O_3 – Al_4C_3

В нашем эксперименте при температуре спекания 1400 °C в керамике происходит фазовое превращение Al_2OC в Al_4C_3 .

Фаза Al_4C_3 представляет собой неорганическое бинарное соединения углерода с алюминием. Соединение является очень устойчивым к воздействию внешней среды, плотность составляет 2,36 г/см. Основным свойством вещества является его способность к взаимодействию с водой, кислородом и гидроксидом натрия. Кроме того, карбид алюминия может плавиться, преломляться и растворяться. Al_4C_3 может вступать в связь со многими химическими элементами, образуя всем известные соединения, необходимые в промышленности. Al_4C_3 имеет структуру, модель которой показана на рисунке 36. Здесь каждый тетраэдр состоит из 4 атомов алюминия и окружен тетраэдрами, содержащими атом углерода.

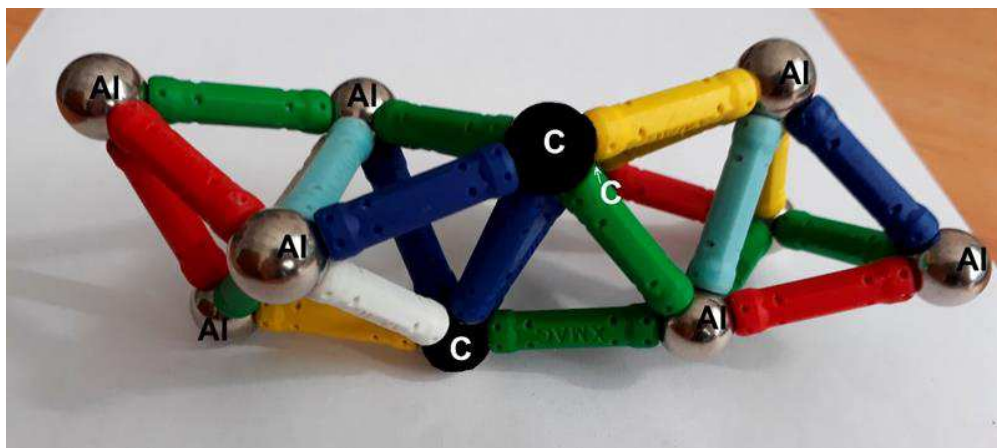


Рисунок 36 – модель структуры Al_4C_3

Фаза Al_4C_3 имеет, согласно таблицам АСТМ, структуру hR-21 3d модель которой представлены на рисунке 37. Такая спираль была предложена в работах [33-34]. Спиральная упаковка тетраэдров вдоль вертикальной оси показывает, что к каждому тетраэдру из 4 атомов алюминия присоединены по 3 тетраэдра вверх и вниз. Каждая группа их 3-х тетраэдров содержит по 3 атома углерода.

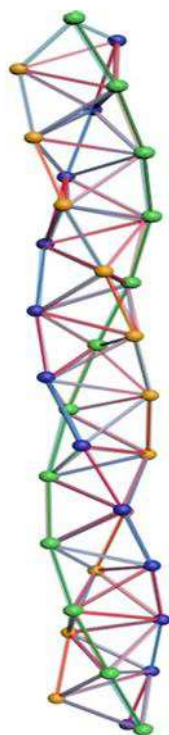
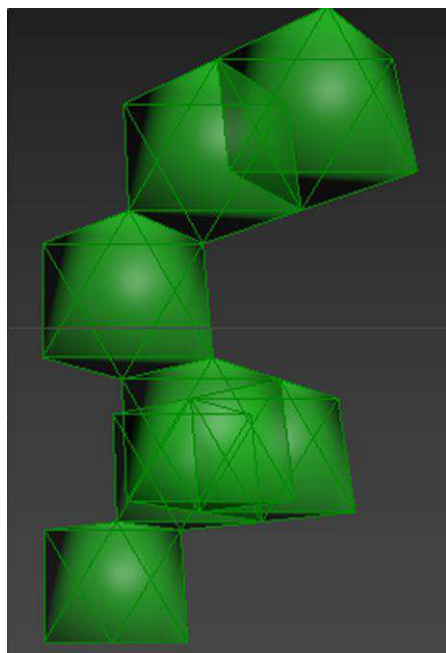


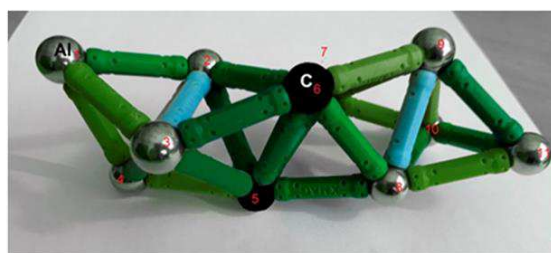
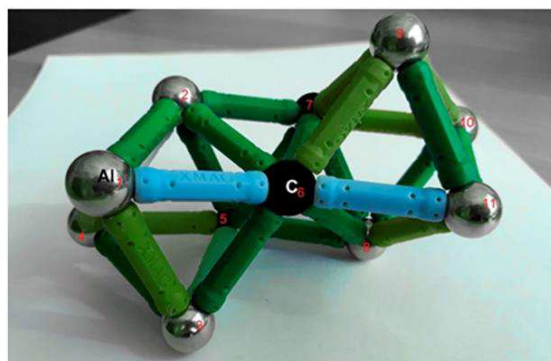
Рисунок 37 – Тетраэдрически плотно упакованная спираль в структуре hR21

Приведена схема октаэдрической спирали – это структура шпинели $MgAl_2O_4$, атомы которой связаны с фазой Al_4C_3 . В структуре шпинели между октаэдрами есть тетраэдрические пустоты, кроме того в жидкой фазе возможен

переход октаэдрической упаковки в тетраэдрическую. То есть спираль шпинели переходит в упаковку тетраэдров, немного деформируясь. При заполнении пустот углеродом может возникать предложенная структура Al_4C_3 .



a



б

Рисунок 38 – Совмещение с другими соединениями материала: *a* – 3D модель структуры шпинели $MgAl_2O_4$ получаемой при $t = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, *б* – Переход упаковки из двух октаэдров и двух тетраэдров в упаковку семи тетраэдров, модель по В. С. Крапошину [35]

На рисунке 38, *a* приведена схема октаэдрической спирали, представляющей структуру шпинели $MgAl_2O_4$, атомы которой связаны с фазой Al_4C_3 по схеме, представленной на рисунке 38, *б* [35] [36]. В такую структуру хорошо вписывается представление о строении $MgCO_3$ и $CaCO_3$, наличие которых также подтверждено дифрактометрией (табл. 2 и 3). Здесь видно, что с каждым атомом углерода из крайнего тетраэдра hR-21 Al_4C_3 совмещается три атома кислорода. Таким образом, треугольник CO_3 (рис. 39, *a, б*) деформируется, но кислород сохраняет связь с одним атомом либо кальция, либо магния, образуя пару тетраэдров. На рисунке тонкими линиями наглядно показаны деформированные тетраэдры.

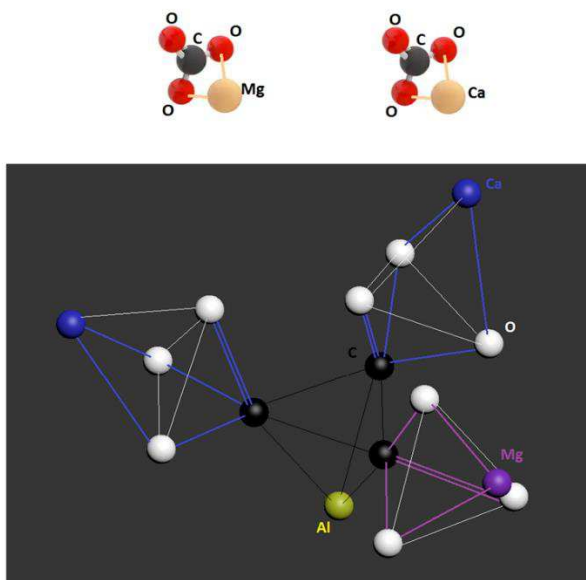


Рисунок 39 – Принцип совмещения структур Al_4C_3 с MgCO_3 и CaCO_3

В работе [32] была исследована четырехкомпонентная система Mg-O-C-Al и было показано взаимодействие фаз, полученных в интервале температур 1000–1800 °С (рис. 40).

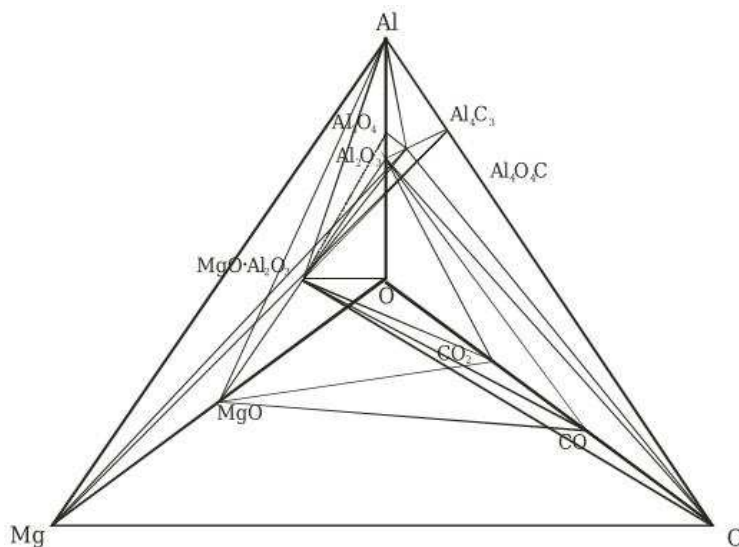


Рисунок 40 – Тетраэдрация системы Mg-O-C-Al

Установлено, что в температурном интервале эксплуатации керамики (1000–1800 °С) стабильными соединениями являются составные фазы материала – MgO , C и образующиеся: MgAl_2O_4 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{C}$, Al_3O_4 , Al_2O_3 , которые защищают углеродистую составляющую от окисления.

Проведено исследование процесса фазообразования при твердофазной реакции в спеченном порошке Al_2O_3 и MgO . Обнаружено, что при температуре

спекания 1200 °С получается образец с диэлектрическими свойствами. Стоит отметить фазовый состав при $t = 1200$ °С: Al_2O_3 в двух модификациях, MgAl_2O_4 , Al_2O_3 , MgCO_3 . Оксикарбид алюминия в образце является промежуточной фазой, и с повышением температуры до 1400 °С превращается в карбид алюминия – Al_4C_3 , который обладает магнитными свойствами, что следует из результатов на магнитрометре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Проведено исследование структуры образцов полученных по разным режимам в оптическом микроскопе, показано влияние термического режима спекания на структуру.

2 При температуре спекания 1200 °С происходит формирование трех новых фаз: шпинель – $MgAl_2O_4$, карбонат магния – $MgCO_3$ и оксикарбид алюминия – Al_2OC .

3 Исследован фазовый состав образца при $t = 1400$ °С и показано, что в результате воздействия высокой температуры и давления, а также взаимодействия шихты и графитовой матрицы происходит возникновение новой фазы – карбида алюминия Al_4C_3 .

4 Исследованы магнитные свойства образца (1400 °С) методом крутящих магнитных моментов. Показано что образец магнитно-неоднороден и обладает двумя осями намагничивания, что свидетельствует об возникновении в его структуре магнитной фазы, упорядоченно ориентированной по его сечению.

5 Процесс фазового перехода осуществляется путем превращения оксида алюминия Al_2O_3 в промежуточную фазу Al_2OC , а затем при повышении температуры в карбид алюминия Al_4C_3 , при этом избыточный кислород входит в состав магнезита $MgCO_3$, возникающего на основе оксида магния MgO .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Фетисов, Ю. К. Спинтроника / Ю. К. Фетисов // РЭНСИТ. – 2018 – № 3 С. 343–357
- 2 Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г.: Полимерные композиционные материалы: Учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с
- 3 Сивков А.А., Сайгаш А.Я., Пак А.А., Евдокимов А.А. Прямое получение нанодисперсных порошков и композиций в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы // Нанотехника. – 2009. – № 2 (18). – С. 38–44.
- 4 Силикатная промышленность [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://khimija/silikatnaja-promyshlennost>
- 5 Керамические материалы. История электротехники [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://tech.wikireading.ru/15825>
- 6 Борисенко В. Е, Данилюк А. Л., Мигас Д. Б. Спинтроника: Учебник для высшей школы. – Москва: Изд-во Лаборатория знаний, 2017. – 232.
- 7 Красулин Ю. Л., Тимофеев В. Н., Баринов С. М.: Пористая конструкционная керамика: Учебное пособие. – Москва: Изд-во Металлургия, 1980. – 215.
- 8 Балкевич В. Л.: Техническая керамика: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. – Москва: Изд-во Стройиздат., 1984. – 256 с.
- 9 Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
- 10 Оксид алюминия – материаловедение [Электронный ресурс]. – Режим до-ступа: https://studme.org/192487/tehnika/oksid_aluminiuma
- 11 Прокофьева В. В., Багаутдинов З. В.: Строительные материалы на основе силикатов магния: Учебное пособие. – Санкт-Петербург: Изд-во Стройиздат СПб, 2000. – 210с.
- 12 Исследование оптических свойств керамики на основе $MgAl_2O_4$, полученной методом горячего одноосного прессования: отчет о НИР / Грама М.Д. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2019. – 40 с.
- 13 Шликерное литье [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://studme.org/192515/tehnika/shlikernoe_lite
- 14 Технологическая схема процесса получения вакуум-плотной корундовой керамики методом шликерного водного литья [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://vuzlit.ru/751244/shlikernoe_lite
- 15 Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г.: Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий: Учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с
- 16 Толкачева А. С., Павлова И. А.: общие вопросы технологии тонкой керамики: Учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2018. – 184 с.
- 17 Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 1972. – 528 с.

18 *Sintered Materials on the Way to Production by Means of Modern SPS Technologies* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nauka.x-pdf.ru/17raznoe/513227-1-sovremennie-sps-tehnologii-puti-proizvodstvu-novih-materialov-sintered-materials-the-way-production-means-modern.php>

19 Болдин, М. С. Кинетика электроимпульсного плазменного спекания керамики на основе оксида алюминия: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Болдин Максим Сергеевич. – Нижний Новгород, 2019. – 173 с.

20 Горелик С. С, Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.: Рентгенографический и электронно-оптический анализ: издание 3-е переработанное. – Москва МИСИС, 2004. – 328 с.

21 Синдо Д.: Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия: Учебное пособие. – Москва: Изд-во Техносфера, 2006. – 256 с.

22 Жигалов, Варнаков: Методы получения магнитных слоев и исследование их физических свойств: Учебное пособие. – Красноярск, 2008 – 164 с.

23 Балаев Д.А., Красиков А.А., Дубровский А.А., Семенов С.В., Попков С.И., Столяр С.В., Исхаков Р.С., Ладыгина В.П., Ярославцев Р.Н. Особенности магнитных свойств наночастиц ферригидрита бактериального происхождения: смещение петли гистерезиса // Физика твердого тела, 2016, том 58, вып. 2

24 Сенина М. О. Исследование влияния уплотняющих добавок различного механизма действия на спекание керамики из алюмомагниево-шпинели: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Сенина Марина Олеговна. – Москва, 2020. – 131 с.

25 Лысенко В. И., Анисимов А. Г., Мали В. И., Емелькин В. А. Микротвердость керамики на основе различных нанопорошков Al_2O_3 , полученной разными методами // Неорганические материалы, 2014, том 50, № 5, с. 577–580

26 Алексеев А.В., Есиков М.А., Мали В.И., Хасин А.А., Предтеченский М.Р. Влияние добавок углеродных нанотрубок оксидных нановолокон на механические свойства композита на основе алюминия // Серия и технология, 2019, том 12, № 4, с. 416-426.

27 Антипенко А.А., Смирнова А.В., Гареева А.С., Макаров И.Н., Квеглис Л.И. // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы, 2019, с. 78-79

28 Справочник (кадастр) физических свойств горных пород. Под ред. Н. В. Мельникова, В. В. Ржевского, М. М. Протождяконова. М., Изд-во Недр, 1975 – 279

29 Giamei A.F., Pearson D.D., Anton D.L. *Materials Research Society Symposium Proc. 2005. V. 39, P. 293–307*

30 Ормонт Б. Ф.: Структуры неорганических веществ. Учебное пособие. – Москва, 1950. – 936 с

31 Грасс В. Э. Образование и структурная эволюция оксикарбидных соединений алюминия при карботермическом восстановлении маложелезистых бокситов: дис. ... канд. геол.-мин. наук: 25.00.05 / Грасс Владислав Эвальдович. – Сыктывкар, 2001. – 124 с.

32 Логвинков, С. М. Термодинамика фазовых взаимоотношений в субсолидусе системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ / С. М. Логвинков, Г. Д. Семченко, Д. А. Кобышева, В. И. Бабушкин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. № 12. – С. 9-15.

33 N. Nayan, G.C.N. Saikrishna, K.V. Ramaiah, S.K. Bhaumik, K.S. Nair, M.C. Mittal, “*Vacuum induction melting of NiTi shape memory alloys in graphite crucible,*” *Mater. Sci. Eng. A* 465 (2007) 44-48.

34 William N. Lipscomb *Framework rearrangement in Boranes and Carboranes* // scienc 22 Jule 1966. – pp. 72.

35 В.С.Крапошин, А.Л.Талис, Е.Д.Демина, А.И.Зайцев, «Кристаллогеометрический механизм срастания шпинели и сульфида марганца в комплексное неметаллическое включение». – Журнал: МиТОМ. – 2015 г. С. 4

36 А.С. Рогачев, Ю.Р. Колобов, С.Г. Вадченко [и др.] «Получение титановых материалов с градиентной пористостью методом электроискрового плазменного спекания». – Фундаментальные исследования. – 2014 № 12-5. С. 947-951

Федеральное государственное автономное
Образовательное учреждение
Высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Политехнический институт
Кафедра Материаловедения и технологии обработки материалов

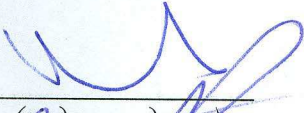
УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____/Темных В. И.
(подпись)
« ____ » _____ 2020 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Направление 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

**Исследование процесса фазообразования в нанокерамике на основе
оксида алюминия**


Научный руководитель



(подпись, дата)

Ф. М. Носков

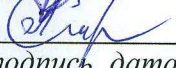
Выпускник



(подпись, дата)

А. И. Ештокина

Нормоконтролер



(подпись, дата)

Л. А. Свечникова

Красноярск 2020