

УДК 666: 546: 548.75

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КЕРАМИКЕ $MgAl_2O_4$ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

© 2023 г. А. А. Дунаев¹, С. Б. Еронько¹, Б. А. Игнатенков¹, А. И. Маркова², М. В. Нарыкова³, П. М. Пахомов², С. Д. Хижняк², А. Е. Чмель³, *

¹Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
ул. Бабушкина, 36, Санкт-Петербург, 172171 Россия

²Тверской государственной университет, Садовый пер., 35, Тверь, 170002 Россия

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 13.04.2023 г.

Керамика из алюмомагниевого шпинели $MgAl_2O_4$ подвергалась высокотемпературному изостатическому прессованию. Процедура привела к увеличению плотности керамики на 0.28% по сравнению с образцами, полученными первичным горячим прессованием. Методом ИК-спектроскопии оценены структурные изменения в уплотненном материале. В ИК-спектре отражения, записанном в области $40\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, увеличение плотности проявилось в уменьшении интенсивности ряда полос изолированных колебаний, локализованных в тетраэдрах MgO_4 и AlO_4 . Эффект отнесен смещению колебаний в тетраэдрических структурных единицах в уплотненной керамике. Этот результат показал, что консолидация материала происходит с увеличением внутренней связности кристаллитов. В то же время валентные колебания групп $Al\text{--}O$ в октаэдрах AlO_6 сохранили частоту и интенсивность после изостатического прессования, что свидетельствует об отсутствии наведенных термообработкой стехиометрических искажений.

Ключевые слова: керамика, алюмомагниевого шпинель, высокотемпературное изостатическое прессование, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23050032, EDN: QGHJJD

ВВЕДЕНИЕ

Керамика из алюмомагниевого шпинели (АМШ) обладает химической стойкостью, оптической прозрачностью в широком спектральном диапазоне ($0.5\text{--}5.5\text{ мкм}$), высокой механической прочностью [1] и радиационной стойкостью [2, 3]. В оптических деталях из АМШ отсутствует двулучепреломление света благодаря ее кубической структуре [4]. Характерной чертой АМШ является экологическая безопасность.

Сырьем для АМШ служит порошок $MgAl_2O_4$, синтезируемый по различным химическим технологиям. Консолидированный материал получается путем горячего вакуумного одноосного прессования (*hot pressing*, НР) порошка. Однако такая обработка не устраняет в керамике мелкие поры, существенно снижающие прозрачность. Для улучшения оптического качества АМШ проводится финишная обработка изделий посредством их высокотемпературного изостатического прессования (*hot isostatic pressing*, НИР) [5]. Техно-

логия НИР приводит к подавлению межзеренных границ, в результате чего плотность АМШ может достигать более 99.9% от ее теоретической величины [6].

Изменения оптических и физико-механических свойств АМШ, подвергнутой изостатическому прессованию, достаточно хорошо изучены [7, 8], однако мы не нашли в литературе описаний изменения строения кристаллитов керамики в результате применения НИР.

Цель настоящей работы – оценка изостатического воздействия на строение АМШ с использованием методов ИК-отражения в спектральном диапазоне от 40 до 1000 см^{-1} (область структурных полос) и пропускания в окне $1500\text{--}7500\text{ см}^{-1}$ (область полос поглощения свободной и связанной воды), т.е. во всем спектре колебательной активности керамики $MgAl_2O_4$.

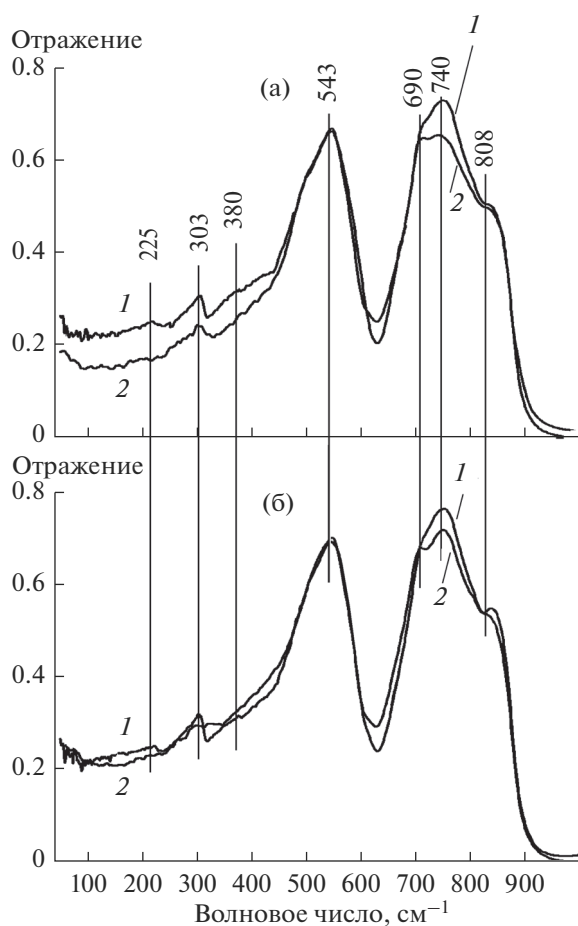
Таблица 1. Плотность керамики $MgAl_2O_4$ до и после применения НР

Образец	Плотность*, г/см ³	
	до обработки НР	после обработки НР
1	3.550	3.559
2	3.552	3.560

* Точность измерений ± 0.002 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения исходных порошков АМШ были использованы две технологии: образец 1 – метод Печини (вариант золь–гель-синтеза) с последующей термообработкой в расплаве хлорида калия для уменьшения агломерации [9]; образец 2 – синтез из двойного изопропилата, при котором металлы Mg и Al растворяются в изопропиловом спирте в присутствии хлоридов олова и аммония. Образованная в результате гидролиза смесь гидроксидов алюминия и магния прокаливается до образования сложного оксида.

**Рис. 1.** ИК-спектры отражения образцов 1 (а) и 2 (б) до (1) и после (2) изостатического прессования.

Горячее вакуумное одноосное прессование порошков проводилось в графитовой пресс-форме под давлением 150 МПа и при температуре 1250°C в течение 30 мин. Высокотемпературный изостатический нагрев осуществлялся в атмосфере аргона под давлением также 150 МПа и при температуре 1275°C в течение 100 мин. В указанной последовательности обработки НР эффективно увеличивает плотность керамики, а НР удаляет примеси и повышает прозрачность АМШ [7].

Прецизионное измерение плотности образцов проводилось методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Shimadzu AUW 120D с использованием приставки SMK-301; результаты приведены в табл. 1.

ИК-спектры отражения и пропускания записаны на Фурье-спектрометре Bruker Vertex-70 в неполяризованном свете.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры отражения. ИК-спектры отражения керамики $MgAl_2O_4$ в области 40–1000 cm^{-1} показаны на рис. 1. В них проявились полосы 225, 303, 380 (только в спектре образца 1), 495, 543, 690, 740 и 808 cm^{-1} . Рассмотрим их отнесение к структурным элементам керамики.

В спектрах исходных образцов присутствуют слабые полосы 225 и 385 cm^{-1} . Пик 225 cm^{-1} , лежащий в инструментально труднодоступной области спектра, в литературе не упоминается. Пик 385 cm^{-1} наблюдался в спектре $\alpha-Al_2O_3$ [10, 11], что указывает на наличие изолированных колебаний тетраэдров AlO_4 в АМШ. Однако в результате применения НР оба пика исчезают.

Снижение интенсивности после изостатической термообработки наблюдалось также для полосы 303 cm^{-1} , которая отсутствует в спектре $\alpha-Al_2O_3$, что позволяет предположить, что она принадлежит колебательно-изолированным структурам MgO_4 [12].

Объяснением эффекта снижения интенсивности трех названных полос может быть тот факт, что ввиду близости кристаллического строения тетраэдрических ячеек MgO_4 и AlO_4 в них всегда имеется смешение колебаний [13]. Повышение плотности керамики почти до плотности монокристалла уменьшает эффективность изоляции колебаний в тетраэдрах двух типов.

Полоса 543 cm^{-1} относится к валентным колебаниям групп Al–O в октаэдрах AlO_6 [14–17]. Ее положение и интенсивность практически совпадают в спектрах образцов различного происхождения и не изменяются после проведения процедуры уплотнения НР, что свидетельствует об исключительной стабильности этих структурных единиц. При синтезе АМШ появление пика 543 cm^{-1} (в особенности в сочетании с выражен-

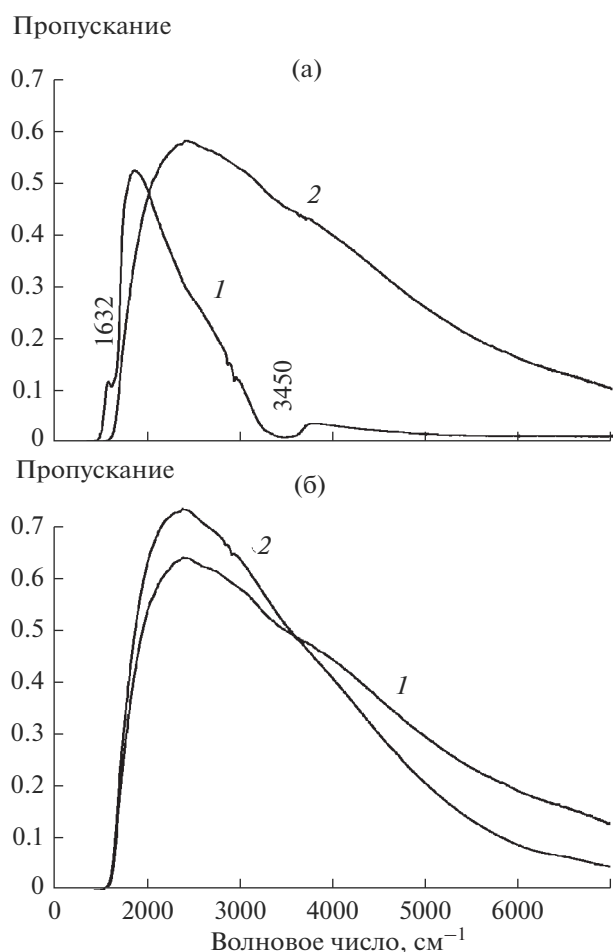


Рис. 2. ИК-спектры пропускания образцов 1 (а) и 2 (б) до (1) и после (2) изостатического прессования.

ным плечом в области $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ [1]) рассматривается как свидетельство формирования кристаллической структуры MgAl_2O_4 [15, 18].

Также к валентным колебаниям групп $\text{Al}-\text{O}$ относится полоса 690 см^{-1} [1], которая в спектре отражения образцов, не подвергнутых НР, перекрывается с полосой 740 см^{-1} , принадлежащей валентным колебаниям $\text{Mg}-\text{O}$ [19]. Интенсивность последней уменьшается после изостатического отжига, что улучшает разрешение соседних полос — 690 и 808 см^{-1} . Снижение интенсивности пика 740 см^{-1} в обоих образцах согласуется с указанным выше уменьшением интенсивности полосы 303 см^{-1} изолированных колебаний в тетраэдрах MgO_4 , что подтверждает увеличение смещения колебаний элементов MgO_4 и AlO_4 в результате уплотнения керамики.

Полоса 808 см^{-1} ранее наблюдалась в спектре $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутого абразивной обработке, и, соответственно, была отнесена к серии запрещенных полос в спектре искаженной структуры

кристалла [11]. По-видимому, это отнесение можно также применить к локальным нарушениям стехиометрического строения АМШ.

Спектры пропускания. ИК-спектры пропускания в области $1000\text{--}7500 \text{ см}^{-1}$ показаны на рис. 2. Спектр образца 1 имеет слабую полосу 1632 см^{-1} деформационных колебаний мостиков $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ в молекулах воды и интенсивную полосу 3450 см^{-1} валентных колебаний групп $-\text{OH}$ [1]. В спектре пропускания образца 2 проявилась только очень слабая полоса 3450 см^{-1} .

Высокое содержание гидроксильных групп в образце 1, синтезированном методом Печини, можно объяснить применением выдержки порошка шпинели в расплаве KCl для уменьшения слипания частиц в процессе НР. Хлорид калия после первичного (одноосного) прессования удаляют из продуктов синтеза обычным промыванием в воде, что сохраняет в конечном продукте остаточные гидроксильные группы. После изостатической обработки полосы, связанные с водой, исчезают в обоих образцах, т.е. процедура НР эффективно осушает насыщенную водой АМШ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИК-спектроскопии отражения оценена эффективность высокотемпературного изостатического прессования керамической алюмомагнетитовой шпинели для повышения структурной однородности кристаллитов. Исследование показало, что указанная высокотемпературная обработка привела к уменьшению интенсивности характеристических полос изолированных колебаний в тетраэдрах MgO_4 и AlO_4 . Колебания приобрели более смешанный характер без локализации в индивидуальных тетраэдрах, т.е. увеличилась внутренняя связность кристаллитов. В то же время параметры колебаний групп $\text{Al}-\text{O}$, локализованных в октаэдрах AlO_6 , не изменились после изостатического прессования, что свидетельствует о динамической (колебательной) изоляции этих структурных единиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ganesh I. A Review On Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel: Synthesis, Processing and Applications // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 58. № 2. P. 63–112. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>
2. Габелков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С., Курило Ю.П., Старолат М.П., Андриевская Н.Ф., Миронова А.Г., Дедовская Е.Г., Дитвиненко Л.М., Белкин Ф.В. Фазовые превращения при низкотемпературном синтезе MgAl_2O_4 // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43. № 4. С. 462–470.
3. Garner F.A., Hollenberg G.W., Hoops F.D., Ryan J.L., Li Z., Black C.A., Bradt R.C. Dimension Stability, Ор-

- tical and Elastic Properties of $MgAl_2O_4$ Spinel Irradiated in FFTF to Very High Exposures // *J. Nucl. Mater.* 1994. V. 212–215. P. 1087–1090.
[https://doi.org/0.1016/0022-3115\(94\)91000-6](https://doi.org/0.1016/0022-3115(94)91000-6)
4. *Sokol M., Ratzker B., Kalabukhov S., Dariel M.P., Galun E., Frage N.* Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel Fabricated By Spark Plasma Sintering // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1706283.
<https://doi.org/10.1002/adma.201706283>
 5. *Gajdowski K., Böhmler J., Lorgouilloux Y., Lemonnier S., d'Astorg S., Barraud E., Leriche A.* Influence of Post-HIP Temperature on Microstructural and Optical Properties of Pure $MgAl_2O_4$ Spinel: From Opaque to Transparent Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 5347–5351.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.031>
 6. *Tsai D.S., Wang C.T., Yang S.J.* Hot Isostatic Pressing of $MgAl_2O_4$ Spinel Infrared Windows // *Mater. Manuf. Processes.* 1994. V. 9. P. 709–719.
<https://doi.org/10.1080/10426919408934941>
 7. *Shi Zh., Zhao Q., Guo B., Ji T., Wang H.* A Review on Processing Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$): Sintering Techniques, Material Properties and Machinability // *Mater. Design.* 2020. V. 193. P. 10858.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108858>
 8. *Gilde G., Patel P., Patterson P., Blodgett D., Duncan D., Hahn D.* Valuation of Hot Pressing and Hot Isostatic Pressing Parameters on The Optical Properties of Spinel // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. P. 2747–2751.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00527.x>
 9. *Толстикова Д.В., Михайлов М.Д., Смирнов В.М.* Особенности синтеза наночастиц алюмомагние-вой шпинели в расплаве хлорида калия // *Журн. общ. химии.* 2014. Т. 84. № 10. С. 1744–1745.
 10. *Chmel A., Eronko S.B., Kondyrev A.M., Nazarova V.Ya.* Optical Resistance of Sapphire // *J. Mater. Sci.* 1993. V. 28. P. 4673–4680.
<https://doi.org/10.1007/BF00414257>
 11. *Barker A.S.* Infrared Lattice Vibrations and Dielectric Dispersion in Corundum // *Phys. Rev.* 1963. V. 132. P. 1474–1481.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.132.1474>
 12. *Петрук В.И.* Броневые оптические материалы. Шпинель. Иркутск: Областная типография № 1. 2011. С. 335.
 13. *Slotznick S.P., Shim S.-H.* In Situ Raman Spectroscopy Measurements of $MgAl_2O_4$ Spinel Up to 1400°C // *Am. Mineral.* 2008. V. 93. P. 470–476.
<https://doi.org/10.2138/am.2008.2687>
 14. *Fu P., Lu W., Lei W., Wu K., Xu Y., Wu J.* Thermal Stability and Microstructure Characterization of $MgAl_2O_4$ Nanoparticles Synthesized by Reverse Microemulsion Method // *Mater. Res.* 2013. V. 16. P. 844–849.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000062>
 15. *Ahmad S.M., Hussain T., Ahmad R., Siddiqui J., Ali D.* Synthesis and Characterization of Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Spinel (MAS) Thin Films // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. P. 016415.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa828>
 16. *Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu., Lvov O.V., Kasatsky N.G., Kitler V.D.* Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel in the $MgO-Al_2O_3-Al$ System Using the SHS Method // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1214. P. 012019.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1214/1/012019>
 17. *Radishevskaya N., Lepakova O., Karakchieva N., Nazarova A., Afanasiev N., Godymchuk A., Gusev A.* Self-Propagating High Temperature Synthesis of $TiB_2-MgAl_2O_4$ // *Comp. Met.* 2017. № 295. P. 1–7.
<https://doi.org/10.3390/met7080295>
 18. *Pei L.Zh., Yin W.Y., Wang J.F., Chen J., Fan Ch.G., Zhang Q.F.* Low Temperature Synthesis of Magnesium Oxide and Spinel Powders by a Sol-Gel Process // *Mater. Res.* 2010. V. 13. P. 339–343.
<https://doi.org/10.1590/S1516-4392010000300010>
 19. *Nassar M.Y., Ahmed I.S., Samir I.* A Novel Synthetic Route for Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) Nanoparticles Using Sol-Gel Auto Combustion Method and Their Photocatalytic Properties // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2014. V. 131. P. 329–334.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.040>