

Совмещение электроимпульсного плазменного спекания и коллекторного прессования для изготовления прозрачной керамики на основе алюмомагниевого шпинели

*В.Д. Пайгин**, Э.С. Двилис, Д.Е. Деулина, С.А. Степанов, О.Л. Хасанов, Д.Т. Валиев, И.Н. Шевченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

**vpaugin@mail.ru*

Аннотация. Прозрачная керамика $MgAl_2O_4$ с повышенным фактором формы (отношение толщины к диаметру составляет 0.36) изготовлена методом электроимпульсного плазменного спекания, совмещенным с коллекторной схемой прессования при температуре 1400 °С под давлением статической подпрессовки 80 МПа. Изучение микроструктуры образцов $MgAl_2O_4$ выполнено при помощи метода рентгенофазового анализа. Оптические свойства керамики изучены в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм. Механические свойства образцов $MgAl_2O_4$ определяли методами индентирования. Влияние коллекторной схемы прессования на микроструктуру, оптические и механические свойства керамики обсуждается в работе.

Ключевые слова: оптически прозрачные керамические материалы, алюмомагниевого шпинель, электроимпульсное плазменное спекание, коллекторное прессование, нанопорошки.

1. Введение

Прозрачная керамика на основе алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$, MAS) является одним из наиболее перспективных оптических материалов. Исследования в области прозрачной MAS керамики ведутся с 60-х годов XX века. Большинство разработок направлено на получение прозрачного материала, который может быть использован в авиационной промышленности, оптическом приборостроении и лазерной технике в качестве активных или пассивных оптических элементов [1, 2].

Для изготовления прозрачной MAS керамики обычно используют методы прессования с последующим спеканием, горячего прессования или электроимпульсного плазменного спекания [3]. Перспективным является метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Он совмещает в себе одновременное компрессионное и термическое воздействие на материал. В отличие от методов горячего прессования, нагрев при ЭИПС осуществляется путем пропускания электрического тока через пресс-формы и консолидируемый материал [3-5]. Использование больших токов в процессе спекания позволяет существенно снизить температуру и сократить время спекания до десятков минут, обеспечить сохранение исходного фазового состава, субмикронной структуры материала и плотность, близкую или равную теоретической [6-9]. Управление различными параметрами процесса ЭИПС (температура, давление, время выдержки, скорость нагрева и охлаждения, относительная длительность импульса) в широком диапазоне позволяет проводить оптимизацию процесса спекания и изготавливать различные материалы с контролируемыми свойствами из субмикронных и нанодисперсных порошков [6, 10].

С позиции повышения качества прозрачной керамики и расширения номенклатуры изделий, многообещающим представляется совмещение метода ЭИПС с альтернативными методами компактирования порошковых материалов. Так, Баринов и коллеги продемонстрировали возможность изготовления изделий сложной формы методом ЭИПС, совмещенным с квазистатическим способом прессования [11]. Авторы успешно изготовили полусферическое изделие из титана с пористым внешним покрытием. Ранее нами была показана возможность совмещения ЭИПС с коллекторной схемой прессования для изготовления оптически прозрачных керамических материалов [12], а также продемонстрирована перспективность такого подхода для изготовления прозрачной

керамики на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония с повышенным фактором формы [13].

Метод коллекторного прессования реализуется путем использования разъемных пресс-форм различных конструкций, состоящих из двух встречно движущихся в процессе прессования сплошных или составных формообразующих элементов, содержащих часть активной и часть пассивной формообразующей поверхности. Уплотнение порошка происходит за счёт их взаимного встречного перемещения при скольжении друг по другу вдоль оси прессования [14].

В данной работе электроимпульсное плазменное спекание в сочетании со способом коллекторного прессования используется для изготовления оптически прозрачной керамики на основе алюмомагнетитовой шпинели с повышенным фактором формы. Проведено исследование влияния способа прессования на механические и оптические свойства MAS керамики.

2. Методы и методика эксперимента

Прозрачная керамика была изготовлена из коммерческого нанопорошка алюмомагнетитовой шпинели SC30R (Baikowski, Франция) методом электроимпульсного плазменного спекания на установке SPS-515S (SPS Syntex Inc., Япония). Процесс проводили в вакууме при температуре 1400 °С. Температуру в ходе спекания контролировали высокотемпературным пирометром IR-AN (CHINO, Япония) через технологическое отверстие, выполненное на боковой поверхности графитовой пресс-формы. Прессование в процессе ЭИПС осуществляли как с использованием стандартной графитовой пресс-формы, которая реализует схему одноосного прессования (ОС), так и с использованием графитовой коллекторной пресс-формы, которая реализует схему коллекторного прессования (КП) [12, 14]. Давление подпрессовки составляло 80 МПа. Подробное описание выбранного режима спекания представлено в работе [15].

В результате ЭИПС были получены образцы прозрачной керамики цилиндрической формы диаметром ~ 14 мм, толщиной от 3 до 5.5 мм.

Дальнейшее исследование керамики проводили после механической шлифовки и полировки её торцевых поверхностей на шлифовально-полировальной машине EcoMet 300 Pro (Buehler, Германия) с применением поликристаллических алмазных суспензий Poly-Tor-Duo (MetCata, Германия). Толщина образцов после механической обработки варьировалась от 2.5 до 5 мм, что соответствует факторы формы (отношение толщины к диаметру) от 0.14 до 0.36.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходного порошка и керамики проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) в диапазоне углов 2θ от 15° до 90° с шагом 0.02° при $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Расшифровку полученных результатов проводили с использованием международной кристаллографической базы данных «ICDD PDF-4» и свободно распространяемого программного обеспечения «PowderCell v. 2.4».

Исследование оптических свойств керамических образцов проводили в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра с использованием двулучевого сканирующего спектрофотометра СФ-256 УВИ (ЛОМО-Фотоника, Россия) в диапазоне длин волн от 190 до 1100 нм.

Измерение микротвердости и упругопластических свойств образцов проводили по методу Виккерса на ультрамикротвердомере DUN-211S (Shimadzu, Япония) при нагрузке 1.96 Н по стандартной методике. Критический коэффициент интенсивности напряжений первого рода K_{IC} , характеризующий трещиностойкость материала, определяли по формуле

Ниихара [16] при нагрузке 4.9 Н и 49 Н на универсальном твердомере Duravision 5G20 (EmcoTest, Германия).

Модуль продольной упругости и модуль сдвига рассчитывали по результатам измерения скоростей распространения поперечных и продольных механических волн при помощи прецизионного ультразвукового толщиномер 38 DL PLUS (Olympus, Япония).

3. Результаты и обсуждение

Первичные эксперименты по формированию прозрачных керамических образцов с повышенным фактором формы проводили с использованием стандартной графитовой пресс-формы. Толщина образцов прозрачной MAS керамики, изготовленных в рамках первичных экспериментов, составила 2.5–5 мм.

Рентгенофазовый анализ показал, что изготовленные образцы состоят из алюмомагниевого шпинели кубической модификации с параметром решетки (a) в пределах от 8.084 до 8.086 Å. По уширению рефлексов дифрактограмм были определены размеры областей когерентного рассеяния (размеры кристаллитов D) и относительные микронапряжения кристаллической решетки (ϵ). Параметры кристаллической структуры образцов представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры образцов MAS керамики.

Образец	Толщина, мм	a , Å	D , нм	ϵ , отн. ед.
Исходный порошок $MgAl_2O_4$	–	8.086	36	0.000442
$MgAl_2O_4$ ОС	2.5	8.086	498	0.000094
$MgAl_2O_4$ ОС	3.5	8.086	450	0.000097
$MgAl_2O_4$ ОС	4.5	8.084	583	0.000074
$MgAl_2O_4$ ОС	5.0	8.088	501	0.000078

С увеличением толщины с 2.5 до 5 мм образцов наблюдается немонотонное изменение средних размеров кристаллитов в диапазоне от 450 до 583 нм и значением относительных микронапряжений кристаллической решетки в диапазоне от 0.000074 до 0.000097 отн.ед. ЭИПС приводит к 12–16 кратному увеличению размеров кристаллитов.

Результаты измерения упругопластических характеристик: микротвёрдость (H_V) при нагрузке, трещиностойкость (K_{IC}) при нагрузке 4.9 Н, модуль продольной упругости при индентировании (E_{it}), коэффициент текучести при индентировании (C_{it}) и оптических характеристик: прямое пропускание на длине волны 600 нм ($T_{\lambda=600\text{нм}}$) и оптическая плотность на длине волны 600 нм ($D_{\lambda=600\text{нм}}$) образцов прозрачной MAS керамики с различной толщиной представлены в таблице 2.

Таблица 2. Упругопластические и оптические характеристики образцов MAS-керамики.

Толщина, мм	H_V , ГПа	K_{IC} , МПа·м ^{0.5}	E_{it} , ГПа	C_{it} , %	$T_{\lambda=600\text{нм}}$, %	$D_{\lambda=600\text{нм}}$, см ⁻¹
2.5	15.8±0.9	3.70±0.07	201.8±23.5	1.4±0.08	23	5.83
3.5	16.2±0.7	–	201.1±2.3	1.6±0.1	30	3.52
4.5	16.9±0.7	–	200.0±3.9	1.3±0.07	37	1.98
5	17.0±0.9	–	198.8±3.5	1.1±0.03	39	1.83

Микротвёрдость керамики и модуль продольной упругости при индентировании, с увеличением толщины от 2.5 до 5 мм, изменяются в пределах доверительного интервала измерения этих величин. Значение коэффициента текучести при индентировании уменьшается с 1.4±0.08% до 1.1±0.03%, максимальное значение 1.6±0.1% наблюдается у образца толщиной 3.5 мм. Трещиностойкость образцов толщиной более 2.5 мм при нагрузке

4.9 Н достоверно определить не удалось; после снятия нагрузки трещины в образцах отсутствовали полностью или их количество и размеры не соответствовали критериям, необходимым для достоверного определения величины K_{IC} .

Пропускание MAS керамики, с увеличением толщины от 2.5 до 5 мм, возрастает от 23 до 39% на длине волны 600 нм, а оптическая плотность уменьшается с 5.83 до 1.83 см^{-1} . Наибольшее пропускание (39% на длине волны 600 нм) демонстрирует образец толщиной 5 мм. Следует обратить внимание на неочевидный результат: увеличение толщины с 2.5 до 5 мм приводит к увеличению светопропускания (на 16% на длине волны 600 нм).

Образцы MAS керамики с повышенным фактором формы ($h \approx 5$ мм) были изготовлены как в стандартной графитовой пресс-форме, так и в графитовой коллекторной пресс-форме.

Результаты РФА показали, что образцы прозрачной MAS керамики, изготовленные с использованием коллекторной схемы прессования, характеризуются средним размером кристаллитов 456 нм и значением относительных микронапряжений кристаллической решетки 0.000101 отн. ед. Образцы, изготовленные с использованием схемы одноосного прессования, характеризуются большими размерами кристаллитов 501 нм и меньшим значением относительных микронапряжений кристаллической решетки 0.000078 отн. ед.

В процессе реализации коллекторной схемы прессования образуется момент пары разнонаправленных сил пристенного трения, действующий на формуемый образец. Имеются основания предположить, что это приводит к повышению степени пластической деформации (аналогично известным схемам интенсивной пластической деформации порошков), которая способствует формированию субмикронной структуры консолидируемого порошкового материала. В результате применения коллекторной схемы деформации в материале увеличивается содержание кристаллитов меньших размеров, а среднее значение размеров ОКР, определяемых по уширению рефлексов дифрактограмм, повышается.

В Таблице 3 представлены результаты измерений микротвердости (H_v), трещиностойкости (K_{IC}) при нагрузке 49 Н, модуля Юнга (E), модуля сдвига (G) и пропускания на длине волны 600 нм ($T_{\lambda=600\text{нм}}$) образцов MAS керамики, изготовленных методом ЭИПС с применением ОС и КП.

Таблица 3. Упругопластических и оптические характеристики образцов MAS-керамик с повышенным фактором формы, изготовленных с применением ОС и КП в процессе ЭИПС.

Метод	H_v , ГПа	K_{IC} , МПа·м ^{0.5}	E , ГПа	G , ГПа	$T_{\lambda=600\text{ нм}}$, %
ЭИПС+ОС	16.9±0.8	3.38±0.18	323.4±6.5	127.9±2.6	39
ЭИПС+КП	17.1±0.8	2.67±0.12	351.4±7.0	139.0±2.8	41

Микротвердость MAS керамики, изготовленной как с применением ОС, так и КП, изменяются в пределах доверительного интервала измерения этой величины. Трещиностойкость образцов, изготовленных с применением КП ниже на 0.71 МПа·м^{0.5} по сравнению с образцами, изготовленными с применением ОС, а модуль Юнга и модуль сдвига больше на 28 ГПа и 11.1 ГПа, соответственно.

Известно [12], что коллекторная схема прессования обеспечивает разнонаправленное перераспределение направлений действия сил пристенного трения по боковой поверхности изделия ценой увеличения трения между элементами пресс-формы, что приводит к частичной (до десяти процентов) потере усилия прессования. Это приводит к пропорциональному снижению действующего значения давления подпрессовки и к некоторому уменьшению плотности конечного изделия с чем и может быть связано уменьшение трещиностойкости. Однако эта же особенность позволяет использовать коллекторную схему прессования для увеличения давления подпрессовки до уровня, превышающего допустимые для материала пресс-формы значения.

Пропускание MAS керамики, изготовленной с применением КП, на 2% выше, чем у аналогичной, изготовленной с применением ОС.

4. Заключение

Подтверждена эффективность применение коллекторной схемы прессования в процессе электроимпульсного плазменного спекания для улучшения оптических и физико-механических свойств прозрачной MAS керамики с повышенным фактором формы.

Показано, что прозрачная MAS керамика с повышенным фактором формы (диаметр 14 мм, толщина 5 мм, $h/d = 0.36$) может быть успешно изготовлена методом электроимпульсного плазменного спекания, совмещенным с коллекторной схемой прессования. Оптические характеристики и упругопластические характеристики сопоставимы или превосходят оптические характеристики керамики, полученной с применением стандартной одноосной схемы прессования, а также демонстрируют меньший размер кристаллитов. Стоит отметить, что образцы, изготовленные методом ЭИПС, совмещенным с коллекторной схемой прессования демонстрируют меньшую трещиностойкость, однако значение этой характеристики можно повысить путем оптимизации технологических режимов ЭИПС с учетом применения коллекторной схемы прессования.

Благодарность

Работа выполнена на оборудование ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ при частичной поддержке проекта РФФ № 23-73-01241 (изготовление образцов керамики $MgAl_2O_4$ толщиной 5 мм методом ЭИПС с применением ОС и КП, измерение их твердости, упругих модулей, пропускания и проведение рентгенофазового анализа указанных образцов) и частичной поддержке Госзадания «Наука», проект № 075-03-2023-105 (изготовление образцов керамики $MgAl_2O_4$ толщиной от 2.5 до 4.5 мм, измерение пропускания и твердости).

5. Список литературы

- [1] I. Ganesh, A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications, *Int. Mater. Rev.*, vol. **58**, 63, 2013; doi: 10.1179/1743280412Y.0000000001
- [2] N. Obradovic, W.G. Fahrenholtz, C. Corlett, S. Filipovic, M. Nikolic, B.A. Marinkovic, S. Failla, D. Sciti, D. Di Rosa, and E. Sani, Microstructural and Optical Properties of $MgAl_2O_4$ Spinel: Effects of Mechanical Activation, Y_2O_3 and Graphene Additions, *Materials*, vol. **14**, 7674, 2021; doi: 10.3390/ma14247674
- [3] Z. Xiao, S. Yu, Y. Li, S. Ruan, L. Kong, Q. Huang, Z. Huang, K. Zhou, H. Su, Z. Yao, W. Que, Y. Liu, T. Zhang, J. Wang, P. Liu, D. Shen, M. Allix, J. Zhang, and D. Tang, Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. **139**, 100518, 2020; doi: 10.1016/j.mser.2019.100518
- [4] S.S. Balabanov, R.P. Yavetskiy, A.V. Belyaev, E.M. Gavrishchuk, V.V. Drobotenko, I.I. Evdokimov, A.V. Novikova, O.V. Palashov, D.A. Permin, and V.G. Pimenov, Fabrication of transparent $MgAl_2O_4$ ceramics by hot-pressing of sol-gel-derived nanopowders, *Ceram. Int.*, vol. **41**, 13366, 2015; doi: 10.1016/j.ceramint.2015.07.123
- [5] J. Zhang, T. Lu, X. Chang, N. Wei, and J. Qi, Unique mechanical properties of nanostructured transparent $MgAl_2O_4$ ceramics, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. **8**, 261, 2013; doi: 10.1186/1556-276X-8-261
- [6] E.A. Olevsky, D.V. Dudina, Field-assisted sintering, *Science and Applications*, 2018;

doi: 10.1007/978-3-319-76032-2

- [7] C. Wang, and Z. Zhao, Transparent MgAl_2O_4 ceramic produced by spark plasma sintering, *Scr. Mater.*, vol. **61**, 193, 2009; doi: 10.1016/j.scriptamat.2009.03.039
- [8] R. Kruzel, T. Dembiczak, and J. Wachowicz, Optimization of Spark Plasma Sintering Technology by Taguchi Method in the Production of a Wide Range of Materials: Review, *Materials*, vol. **16**, 5539, 2023; doi: 10.3390/ma16165539
- [9] O. Guillon, J. Gonzalez, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, and M. Herrmann, Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments, *Adv Eng Mater*, vol. **16**, 830, 2014; doi: 10.1002/adem.201300409
- [10] E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, E.F. Polisadova, V.D. Paygin, S.A. Stepanov, D.T. Valiev, and D.V. Dudina, The criteria for optimization of spark plasma sintering of transparent MgAl_2O_4 ceramics, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, vol. **65**, 8, 513-518, 2018; doi: 10.2497/jjspm.65.513
- [11] V.Y. Barinov, A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, D.O. Moskovskih, and Yu.R. Kolobov, Spark Plasma Sintering of products of complex shape with using of quasistatic pressing, *Int. J. Appl. Fundam. Res.*, vol. **1**, 312, 2016.
- [12] V. Paygin, E. Dvilis, T. Alishin, S. Stepanov, O. Khasanov, D. Valiev, and M. Ferrari, Application of collector pressing method to manufacture various optically transparent oxide ceramics using SPS technique, *Opt. Mater.*, vol. **128**, 112332, 2022; doi: 10.1016/j.optmat.2022.112332
- [13] V. Paygin, E. Dvilis, S. Stepanov, O. Khasanov, D. Valiev, T. Alishin, M. Ferrari, A. Chiasera, V. Mali, and A. Anisimov, Manufacturing optically transparent thick zirconia ceramics by spark plasma sintering with the use of collector pressing, *Appl. Sci.*, vol. **11**, 3, 1304, 2021; doi: 10.3390/app11031304
- [14] E.S. Dvilis, O.L. Khasanov, V.M. Sokolov, and Yu.P. Pokholkov, Method for Compacting Powder Materials into Articles and a Mold for Implementing the Method, Europatent № 1459823, 2009.
- [15] D. Valiev, O. Khasanov, E. Dvilis, S. Stepanov, E. Polisadova, and V. Paygin, Luminescent properties of MgAl_2O_4 ceramics doped with rare earth ions fabricated by spark plasma sintering technique, *Ceram. Int.*, vol **44** 17, 20768, 2018; doi: 10.1016/j.ceramint.2018.08.076
- [16] K. Niihara, R. Morena, and D.P.H. Hasselman, Evaluation of K_{IC} of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-indent Ratios, *J Mater Sci Lett*, vol. **1**, 13, 1982.