

СТРУКТУРНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ИЗ МАГНИЙ-АЛЮМИНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Г.И. Белых, В.Т. Грицына, Л.В. Удалова

Харьковский национальный университет, г. Харьков, Украина

Исследованы механические и структурные характеристики керамики магний-алюминиевой шпинели ($MgO \cdot nAl_2O_3$), полученной методом горячего прессования шихты в зависимости от технологических параметров ее синтеза, фазового состава, а также отклонения от стехиометрии. Оптимальными параметрами синтеза с точки зрения трещиностойкости (K_{IC}) является температура синтеза $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и время 1 ч. Получена зависимость K_{IC} от степени отклонения её состава от стехиометрического (n) в интервале $0.96 \dots 1.05$, а также при легировании шихты переходными металлами Mn, Cr или Fe. Высокотемпературный отжиг в окислительной среде приводит к диффузионным потокам катионов Mg к поверхности, а в восстановительной – от поверхности в глубь образца, и формированию структуры шпинели стехиометрического состава в приповерхностном слое керамики.

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксидные керамики предполагается использовать в качестве инертной матрицы для трансмутации актинидов [1]. Её назначение заключается в сохранении всей конструкции (двухфазный материал, в котором радиоактивные продукты включены в инертную матрицу) в процессе облучения и стабильности термомеханических свойств при трансформации актинидов. Одним из наиболее стойких материалов к нейтронному облучению является магний-алюминиевая шпинель [2], которая также удовлетворяет другим критериям для кандидатного материала:

- высокая температура плавления;
- хорошая теплопроводность;
- соответствующие механические свойства;
- низкие поперечные сечения захвата нейтронов с образованием радиоактивных продуктов;
- совместимость с охладителем и покрытием [3].

Поэтому исследование влияния процессов получения, состава и внешних факторов на физико-химические свойства этого материала является актуальной задачей.

Одним из перспективных способов получения керамики является метод горячего прессования подготовленного соответствующим образом порошка (шихты) магний-алюминиевой шпинели. Структурные, механические, оптические и другие свойства шпинельной керамики в значительной степени зависят от технологии приготовления и свойств порошка, а также от параметров процесса горячего прессования: температуры, давления, продолжительности спекания и др. Мы провели исследования влияния различных технологических параметров на формирование оптически прозрачной шпинельной керамики. Оптические свойства полученной керамики описаны в работах [4,5].

В настоящей работе представлены результаты исследований структурных и механических свойств оптической керамики, полученной методом горячего прессования, при вариации параметров синтеза шихты, влияния отжига в окислительной или

восстановительной средах, а также при введении ионов переходных металлов.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемая оптическая керамика получена в Государственном Оптическом институте методом горячего прессования шихты при температурах $\sim 3/4T$ плавления. Размер зерна керамики составляет $0,5 \dots 0,8$ мкм. Синтез шихты проводили из алюмоаммонийных квасцов $NH_4AlSO_4 \cdot 12H_2O$ и сульфата магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ с температурой обработки $1100 \dots 1240\text{ }^\circ\text{C}$ и временем от 0,5 до 2 ч. Оба исходных реактива выбирались с целью получения магния и алюминия в активной форме для реакции в твердой фазе. Исходные частицы порошка имели размер $0,1 \dots 0,3$ мкм. На окончательной стадии порошок шпинели подвергался спеканию при температуре $1380\text{ }^\circ\text{C}$ при давлении $1,5\text{ Т/см}^2$ в течение 60 мин. Диск диаметром 10 см и толщиной 8 мм был разрезан на пластинки для экспериментальных исследований. Пластинки размерами 20×20 мм и толщиной $0,5 \dots 2,0$ мм полировались с обеих сторон.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М с монохроматором на отраженном пучке (кристалл графита) в медном излучении. Параметр решетки шихты и керамики рассчитывали по дифракционной линии (844) под углом дифракции $2\theta = 138^\circ$. Хорошее разделение дублета K_{a1} и K_{a2} линий позволило проводить измерения параметра решетки с погрешностью 10^{-5} нм. Рентгеновский фазовый анализ подтверждает присутствие во всех образцах керамики и шихты фазы MgO. Для количественной оценки ее выбраны две аналитические линии отражений от (200) плоскости в MgO, $2\theta = 42,9^\circ$ и от (400) в $MgAl_2O_3$, $2\theta = 44,81^\circ$. Погрешность измерений 0,1%.

Оценка качества конструкционного материала, каким является прозрачная поликристаллическая шпинель, по трещиностойкости стала общепринятой. Под трещиностойкостью понимают значение критического коэффициента интенсивности напряжений K_{IC} у вершины трещины при разрушении. Ве-

личина K_{1C} пропорциональна произведению величины напряжения разрушения материала (σ_{np}) на корень квадратный из критической длины трещины (c):

$$K_{1Cnp} \approx \sigma \sqrt{\pi c}$$

В работе использован метод микроиндентирования для измерения трещиностойкости или критического коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины (K_{1C}), предложенный Эвансом и развитый В.И. Трефиловым и Ю.В. Мильманом для хрупких и квазихрупких веществ [6]. В основе метода лежит локальное нагружение кристалла алмазным наконечником и определение соотношения между размерами пластического отпечатка и радиальных трещин "с" у этого отпечатка. K_{1C} определяли по формуле:

$$K_{1C} = \frac{NH\sqrt{d}}{\Phi} \frac{H\Phi}{3H} \frac{E\chi}{H\chi}^{0.4} \quad (2)$$

где $N=1854P/(2d)^2$ кг/мм² – микротвердость, определяемая при нагрузке на индентор (P) в г; 2d – диагональ отпечатка в мкм; E – модуль Юнга; N – эмпирически найденный коэффициент пропорциональности, зависящий от соотношения c/d; Φ – коэффици-

ент, учитывающий неровность поверхности при раскрытии трещины ($\Phi=3$).

Оптимальная масса груза на алмазный наконечник подбиралась так, чтобы отношение длины трещины к размеру отпечатка находилось в интервале $1.7 < c/d < 5$ и соответствовала значению при выходе зависимости $K_{1C}=f(P)$ на насыщение; P=250 г. Нагружение проводилось в автоматическом режиме на микротвердомере ПМТ-3. Небольшое количество второй фазы и малая пористость материала (до 0,4%) позволили не учитывать их влияния на модуль Юнга. Согласно работы [7] для поликристаллической шпинели $E=25,8 \cdot 10^4$ МН/м². Поверхность исследуемых образцов тщательно полировалась. Погрешность измерений величины K_{1C} составляла 10%.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

Измерения параметров решетки шихты и керамики, фазовый состав и коэффициент трещиностойкости керамики в зависимости от параметров синтеза шихты – температуры и времени – представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства шихты и полученной керамики в зависимости от температуры (T) и продолжительности (τ) синтеза шихты

T, °C	τ , ч	Шихта			Керамика			
		n	$a_{ш}$, Å	C(MgO), мас. %	a_k , Å	C(MgO), мас. %	H, кг/мм ²	K_{1C} , МН/м ^{3/2}
1150	0,5	0,996	8,0825	3,0	8,0834	0,3	2036	1,8
1150	1,0	0,998	8,0811	2,0	8,0833	0,2	2014	2,0
1200	1,0	1,03	8,0816	1,0	8,0796	0,2	2406	2,8
1200	2,0	1,0	8,0822	0,7	8,0822	0,2	2267	2,4
1220	1,0		8,0830	0,7	8,0822	1,4	2428	1,8
1220	2,0		8,0821	0,2	8,0830	0,7	2249	2,3

Получаемый из квасцов оксид алюминия γ -модификации растворяется в шпинели с образованием гиперстехиометрической шпинели. И по аналогии условно γ -MgO-оксид магния из сульфата магния в активной реакционно-способной форме растворяется в структуре шпинели с образованием гипостехиометрической шпинели. Таким образом, в структуре шпинели возникает различная концентрация дефектов анионных и катионных вакансий из-за различной степени ее нестехиометрии.

Уже на стадии синтеза исходного порошка образуется фаза шпинели стехиометрического состава либо с отклонением от стехиометрии и фазы оксидов магния и алюминия, не вошедших в структуру шпинели при заданных условиях синтеза. Порошок алюмомагниевого шпинели агломерирован. Химическим анализом на содержание сульфатов для порош-

ков различных фракций установлено, что наибольшее количество сульфатов содержится во фракции размером 45...70 мкм. Во фракции порошка шпинели размером 70...100 мкм содержание сульфатов меньше в 3 раза. Такие агломераты пористые. Результаты химического и рентгенофазового анализов исходных порошков и прессуемой керамики установлено, что во время горячего прессования суммарное значение содержания оксида магния (γ -MgO и MgO-периклаза – в дальнейшем обозначим его $MgO_{своб.}$) уменьшается в керамике в 3...10 раз по сравнению с исходным содержанием в порошке. Фаза периклаза не входит в структуру шпинели. При температуре T=1150 °C параметр решетки получаемой керамики близок к ее стехиометрическому значению $a_k=8.083$ Å и больше, чем параметр решетки шихты. В условиях горячего прессования при

приложении давления на стадии формирования оптической керамики протекает образование новой по сравнению с исходной шихтой структуры шпинели: происходит дополнительное растворение оксида магния в структуре шпинели. Содержание оксида магния в виде фазы периклаза в шихте и керамике остается примерно одинаковым. Реакционно-способным является оксид магния в оставшемся порошке сульфатных солей, которые разлагаются при приложении давления и вступают в реакции. Основным диффундирующим компонентом в процессе реакции твердофазного синтеза шпинели является Mg^{2+} . В работе [8] установлено, что при нагревании стехиометрического состава смесей окислов в течение 0,5 ч при 1300 °С зерна корунда покрыты тонким слоем магнезиальной шпинели толщиной 10 мкм. Авторы работы [9] предлагают для существенного повышения активности MgO оптимальный интервал температур синтеза, от которых необходимо вести охлаждение (900...1100 °С). В наших исследованиях при изменении температуры до 1200 °С, времени синтеза 1 ч, меняется соотношение основных компонентов Al_2O_3/MgO от 0,996 до 1,03. Происходит изменение и фазового состава керамики. При $T=1150$ °С присутствует свободный MgO до 3,0 мас.%, а при 1200 °С количество свободного MgO уменьшается до 1 мас.%. Кроме того рентгенографически зафиксировано порядка 0,1% фазы $\alpha-Al_2O_3$. Параметр решетки керамики равен $a_k=8,0796$ Å, что меньше, чем у шихты $a_{ш}=8,0816$ Å. Трещиностойкость этой керамики максимальна. Возможно, распространению трещины в материале препятствуют частицы упрочняющей фазы $\alpha-Al_2O_3$. Два часа выдержки при температуре 1200 °С меняют структурные особенности получаемой керамики: $n=1$; параметр решетки шихты равен параметру решетки керамики $a_{ш}=a_k=8,0822$ Å, количество фазы MgO в керамике меньше, чем в шихте: в процессе горячего прессования происходит дальнейшее растворение оксида магния. Как видно из табл. 1, с повышением температуры синтеза уменьшается количество свободного MgO в шихте (данные химического анализа). Трещиностойкость такой керамики уменьшается.

Увеличение температуры синтеза шихты до 1220 °С, время 1 ч, приводит к резкому уменьшению трещиностойкости при высоком значении микротвердости. В керамике наибольшее количество фазы MgO до 1,4% и больше, чем в шихте; параметр решетки шихты равен параметру решетки керамики. Начинается процесс рекристаллизации.

Проведенные исследования позволяют выбрать оптимальный технологический режим приготовления шихты с выходом керамики максимальной трещиностойкости: температура 1200 °С, время 1 ч. Авторы работы [10], получая магний-алюминиевую шпинель прокаливанием $MgAl_2(SO_4)_4$ аналогично пришли к выводу, что оптимальным режимом является температура 1200 °С. В процессе такой обработки они получали образцы, состоящие из 99,4 мас.% стехиометрической шпинели ($n=1.0$) и

0,16 мас.% свободного MgO. Размер частиц составлял 0,4 мкм и они обладали высокой способностью к рекристаллизации, что свидетельствовало о высокой активности.

3.2. ВЛИЯНИЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ

В процессе изменения параметров синтеза шихты менялось соотношение компонентов Al_2O_3/MgO . На рис.1 показана зависимость параметра решетки керамики $MgO \cdot nAl_2O_3$ от молярного отношения при наличии второй фазы периклаза 0,1...1,4 мас.% и свободной MgO от 0,2 до 2,0 мас.%. При $n < 1$ образуется шпинель, обогащенная оксидом магния.

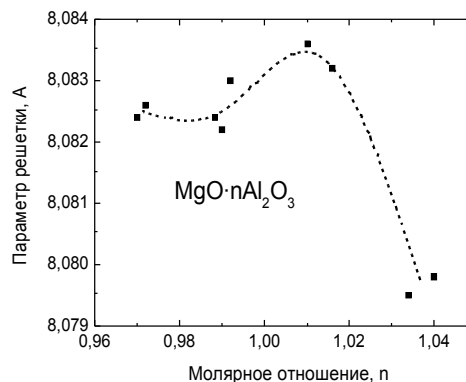
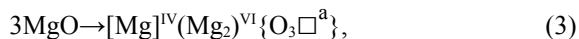


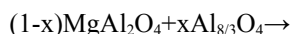
Рис.1. Зависимость параметра решетки (a) от молярного соотношения магний-алюминиевой шпинели

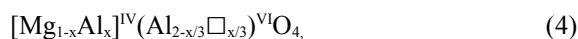
Катионы Mg^{2+} в этом случае входят в октаэдрические позиции, характерные для инверсной структуры. Уменьшение параметра решетки обусловлено эквивалентным переходом катионов Al^{3+} в тетраэдрические позиции. Действительно, октаэдрические и тетраэдрические ковалентные радиусы Mg^{2+} отличаются незначительно (1,42...1,46 Å), а для катионов Al^{3+} переход в тетрапозиции приводит к уплотнению структуры (1,41...1,26 Å). Кроме того, вхождение Mg^{2+} в октапозиции создает дефекты с избыточным положительным зарядом, для компенсации которого образуются анионные вакансии (\square^a) по реакции:



где в квадратных скобках указаны катионы в тетрапозициях, в круглых — в октапозициях, а в фигурных — анионная подрешетка.

Для образцов шпинели с избытком Al_2O_3 ($n > 1$) значения параметра решетки подчиняются зависимости постоянной решетки от степени нестехиометрии твердого раствора $MgAl_2O_4 - Al_{8/3}O_4$ [11]. Уменьшение параметра решетки в этом случае вызвано образованием нестехиометрической шпинельной структуры, в которой избыточные ионы Al^{3+} входят в тетрапозиции, при этом образуется дополнительное число катионных октаэдрических вакансий в соответствии с реакцией:





где $x/3=(n-1)/(3n+1)$; \square -катионная октаэдрическая вакансия.

Исследования влияния отклонения от стехиометрического состава компонентов магний-алюминиевой шпинели в интервале значений $n=0,96...1,05$ показывают, что этот параметр является одним из определяющих для трещиностойкости керамики (рис. 2). Результаты исследования зависимости трещиностойкости K_{IC} для оптической керамики $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ от молярного отношения n позволяют выбрать интервал $1,01 < n < 1,04$, в котором керамика имеет наибольшее сопротивление распространению трещины.

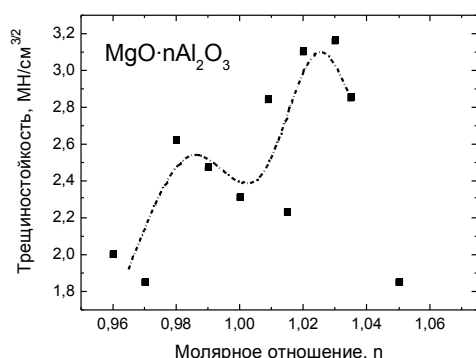


Рис. 2. Зависимость коэффициента трещиностойкости (K_{IC}) от молярного соотношения магний-алюминиевой шпинели

Если рассматривать разрушение как последовательность разрыва межатомных связей в вершине трещины, можно оценить значение минимально возможной трещиностойкости K_{μ} [12] по формуле:

$$K_{\mu} = \alpha E \sqrt{\pi a}, \quad (5)$$

где $\alpha=0,1$; E – модуль Юнга; a – межплоскостное расстояние ($a=8,08 \text{ \AA}$), что дает результат $K_{\mu}=1,3 \text{ МН/м}^{3/2}$. Такое значение минимальной трещиностойкости согласуется с результатами, полученными для монокристаллов MgAl_2O_4 . В случае керамики с размером зерна $0,5...0,8 \text{ мкм}$ границы зерен препятствуют продвижению дислокаций в вершине трещины, что приводит к увеличению значений K_{IC} .

В оптимальном интервале $n=1,01...1,04$ выпадение частиц упрочняющей фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вдоль границ зерен вносит свой вклад в торможение растущей трещины. При этом уменьшаются и пластические свойства материала – микротвердость возрастает.

3.3. СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ЛЕГИРОВАННОЙ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Легирование шихты катионами переходных металлов Cr , Mn , Fe в количестве $10^{-2}...10^{-4} \text{ мас.}\%$ привело к значительному улучшению оптических и механических свойств керамики MgAl_2O_4 . Трещиностойкость не зависимо от введенного количества примесей в указанных пределах возрастала (табл. 2). Процесс легирования сопровождался увеличением количества свободной фазы MgO до 1% по сравнению с номинально чистыми, что обусловлено перераспределением катионов Mg и Al в решетке вследствие входа в нее катионов Mn , Cr или Fe и уменьшением растворенного MgO в шпинели с образованием свободной фазы MgO по границам зерен. Одновременно происходит увеличение соотношения основных компонентов в шпинели ($n>1$).

Обычно вхождение ионов переходных металлов в решетку шпинели определяется их энергией предпочтения к октаэдрам. Так ионы Cr^{3+} имеют наибольшую энергию предпочтения, что приводит к равномерному их распределению по объему зерен. Ионы Mn^{2+} имеют энергию предпочтения равную нулю и поэтому в условиях горячего прессования сегрегируют к поверхности зерен, являясь на их границе центрами конденсации дефектов. Сегрегация ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} на поверхности зерен вместе с избыточным MgO приводит к формированию метастабильных фаз и улучшению процесса спекания, что приводит к большому значению величины K_{IC} . Однако в такой керамике ухудшаются оптические свойства.

Влияние диффузионного легирования каждой из порошинок сводится к ускорению процесса спекания [13], повышается величина усадки образцов, снижается их общая пористость [14]. С введением в шихту катионов Mn оптимальная температура синтеза ее снижается до $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, при этом трещиностойкость керамики имеет самое высокое значение $3,1 \text{ МН/м}^{3/2}$ в наших экспериментах. Микротвердость образцов возрастает, что обусловлено взаимодействием примесей с ядром и полем дислокаций.

Таблица 2

Влияние легирования ионами переходных металлов Mn , Cr и Fe на структуру и механические свойства керамики $\text{MgO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$

Примесь	Содержание, %	Шихта		Керамика			
		n	MgO, мас.%	MgO, мас.%	a, Å	H, кг/мм ²	K_{IC} , МН/м ^{3/2}
Mn	10^{-2}	0,95	1,6	1,0	8,0824	1968	2,4
Mn	10^{-4}	0,96	1,2	1,0	8,0828	1965	2,3
Cr	10^{-2}	0,98	0,9	0,3	8,0824	1910	2,3
Fe	10^{-2}	0,98	2,8	1,0	8,0824	2020	2,7

3.4. ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА В СРЕДАХ

В настоящей работе исследовали влияние отжига в окислительной или восстановительной атмосфере на изменения фазового состава, параметров решетки и коэффициента трещиностойкости керамики $MgO \cdot nAl_2O_3$ с различным молярным составом: $n=1$, $n<1$, $1,06 > n > 1$. Такое разделение по молярному составу связано с тем, что, как было показано выше, трещиностойкость керамики при $1,04 > n > 1,01$ максимальна в этой серии образцов, и, возможно, структура керамики с разным n будет по-разному реагировать на высокотемпературный отжиг. Отжиг проводили при температуре $1200^\circ C$ в течении 5 ч в атмосфере водорода и на воздухе, что привело к резкому охрупчиванию поверхностного слоя керамики $MgO \cdot nAl_2O_3$. Коэффициент трещиностойкости уменьшался до значений $1,5 \text{ МН/м}^{3/2}$ при отжиге на воздухе и $1,8 \text{ МН/м}^{3/2}$ при отжиге в водороде, что обусловлено изменением структуры поверхностного

слоя (табл. 3). По измеренным параметрам решетки (табл. 4) наблюдается некоторое "разбухание" элементарной ячейки. При отжиге на воздухе окисленный поверхностный слой имел бело-матовую окраску и в некоторых случаях не удавалось получить четкую картину деформации от индентора. На поверхности образцов в микроскопе видны были картины травления. Обычно термическое травление происходит за счет испарения атомов с поверхности кристалла при его нагреве до высоких температур [15]. Скорость окисления определяется электрическим потенциалом, характеризующим работу вырывания иона из кристаллической решетки. В первую очередь окисление происходит по границам зерен, у мест искажений и посторонних включений. В работе [16] возникающую сетку границ зерен при высокотемпературном отжиге в нейтральном газе авторы объясняют процессом рекристаллизации и изменением объема.

Таблица 3

Изменение коэффициента трещиностойкости (K_{IC} , $\text{МН/м}^{3/2}$) керамики $MgO \cdot nAl_2O_3$ различного состава после отжига на воздухе и в атмосфере водорода

Молярное отношение	Окислительная среда			Восстановительная среда		
	Исходная	После отжига	После полировки	Исходная	После отжига	После полировки
$n=1$	2,5	1,5	2,3	2,6	2,1	2,4
$0,96 < n < 1$	2,5	1,5	2,3	2,4	1,8	2,4
$1,05 > n > 1$	2,8	2,1	2,1	2,8	2,1	2,4

Таблица 4

Изменение параметра решетки (a , Å) керамики $MgO \cdot nAl_2O_3$ различного состава после отжига на воздухе и в атмосфере водорода

Молярное отношение	Окислительная среда		Восстановительная среда	
	После отжига	После полировки	После отжига	После полировки
$n=1$	8,0847	8,0830	8,0836	8,0830
$0,96 < n < 1$	8,0839	8,0830	8,0844	8,0828
$1,05 > n > 1$	8,0833	8,0828	8,0830	8,0830

Как говорилось выше, основным диффундирующим элементом в структуре шпинели является Mg. При температуре отжига $1200^\circ C$ происходит испарение MgO с поверхности керамики в окислительной среде; в восстановительной среде водород вытесняет катион Mg в глубь образца, при этом не исключается частичное испарение MgO с поверхности, что подтверждается картинами травления. Такие диффузионные процессы изменяют молярное соотношение поверхностного слоя в сторону увеличения n . Это способствует повышению трещиностойкости керамики, однако, в данном случае определяющим является состояние границ зерен, на ко-

торых, в первую очередь, активизируются процессы диффузии. Во всех случаях при $n=1$, $0,96 < n < 1$, $1,05 > n > 1$ снятием поверхностного слоя механической полировкой получена керамика с более высокими значениями трещиностойкости, по сравнению с поверхностью отожженного образца. В табл. 5 показано, что после снятия поверхностного слоя, количество фазы MgO уменьшается во всех случаях отжига в окислительной атмосфере. При этом экспериментально подтверждается диффузия катионов Mg из приповерхностных слоев к поверхности, с которой происходит испарение MgO.

Таблица 5

Изменение количества фазы свободного MgO (в процентах) керамики $MgO \cdot nAl_2O_3$ различного состава после отжига на воздухе и в атмосфере водорода

Молярное отношение	Окислительная среда			Восстановительная среда		
	Исходная	После отжига	После полировки	Исходная	После отжига	После полировки

n=1	1,9	0,5	<0,1	1,9	0,3	0,5
0,96<n<1	3,2	2,1	1,4	3,2	1,0	1,4
1,05>n>1	1,6	0,1	0,5	1,4	0,6	0,8

При отжиге в атмосфере водорода происходит обратная диффузия катионов Mg в глубь образца — после снятия механической полировкой поверхностного слоя рентгеновским фазовым анализом подтверждается увеличение количества фазы MgO.

Характерным для отжигов является восстановление стехиометрического состава шпинельной структуры в приповерхностном слое $a=8,083 \text{ \AA}$ (табл. 5) после снятия нарушенных слоев механической полировкой. Этот факт может свидетельствовать, что магний-алюминиевая шпинель стехиометрического состава имеет более стабильную решетку в смысле связей атомов в элементарной ячейке.

С целью выяснения физики протекающих процессов в окислительной и восстановительной атмосферах отжигали монокристаллы $MgAl_2O_4$ с ориентацией (511) в течение 10 ч. Рентгеновский фазовый анализ показал присутствие на поверхности монокристалла фазы $\alpha-Al_2O_3$ с несколько измененными соотношениями интенсивностей максимумов по сравнению с табличными данными, что, возможно, связано с текстурой отжига. Этот эксперимент ещё раз подтвердил, что с поверхности магний-алюминиевой шпинели испаряется MgO. В экспериментах по отжигу керамики, ощутимого количества фазы $\alpha-Al_2O_3$ не было зафиксировано, что, по-видимому, связано с большим фоном рассеяния от поликристалла.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования магний-алюминиевой керамики, полученной методом горячего прессования из алюмоаммонийных квасцов и сульфата магния, свидетельствуют, что основным диффундирующим элементом в структуре этой шпинели является катион Mg. Изменения температуры синтеза шихты, изменения отклонения от стехиометрического состава компонентов, легирование катионами переходных металлов Cr, Mn, Fe в количестве $10^2 \dots 10^4$ мас.%, а также высокотемпературный отжиг в окислительной и восстановительной средах подтверждают определяющее значение диффузии катионов Mg. Рентгеноструктурным фазовым анализом этот факт подтверждается по изменениям количества свободной фазы MgO.

Трещиностойкость исследуемой оптической керамики максимальна для температуры синтеза шихты равной $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ и времени 1 ч. При этом обнаружено небольшое количество фазы $\alpha-Al_2O_3$, частицы которой, очевидно, препятствуют развитию трещины при индентировании. Изменения отклонений от стехиометрического состава шихты n в интервале значений $0,96 \dots 1,05$ показывают, что изменения $1,01 > n > 1,04$ способствуют получению керамики с максимальными значениями трещиностойкости.

Легирование шихты катионами переходных металлов Cr, Mn, Fe способствует некоторому перераспределению катионов в подрешетке с выходом дополнительного количества свободной фазы MgO, что в комплексе приводит к улучшению механических и оптических свойств керамики.

Высокотемпературный отжиг керамики при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч в окислительной или восстановительной атмосферах способствует образованию структуры шпинели стехиометрического состава в приповерхностном слое. В обоих случаях наблюдается испарение атомов с поверхности образцов, что приводит к уменьшению в поверхностном слое свободной фазы MgO и обуславливает возникновение картин термического травления на их поверхности. Рентгеновским фазовым анализом по изменению количества фазы MgO подтвержден диффузионный поток катионов Mg к поверхности образцов в окислительной атмосфере и от поверхности в глубь образца в восстановительной атмосфере.

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Chauvin, R.J.M. Konings, H.J. Matzke. Optimization of inert matrix fuel concepts for americium transmutation // *J. Nucl. Mater.* 1999, v. 274, p. 105 – 111.
2. R.J.M. Konings, R. Bakker, J.G. Boshoven, R. Conrad, H. Hein. The influence of neutron irradiation on the microstructure of Al_2O_3 // *J. Nucl. Mater.* 1998, v. 254, p. 135 – 142.
3. N. Chauvin, T. Albiol, R. Mazoyer, et al. In-pile studies of inert matrices with emphasis on magnesia and magnesium aluminate spinel // *J. Nucl. Mater.* 1999, v. 279, p. 91 – 97.
4. М.В. Мальцев, Л.В. Удалова, Н.А. Бессонова, И.А. Наумова. Многофункциональная оптическая керамика из алюмомагниевого шпинели // *Оптический журнал.* 1993, №1, с. 55 – 56.
5. Т.А. Bazilevskaya, V.T. Gritsyna, D.V. Orlinski, et al. The effect of composition, processing conditions, and irradiation, on lattice defects in spinel ceramics // *J. Nucl. Mater.* 1998, v. 253, p. 133 – 140.
6. В.Л. Грднева, Ю.В. Мильман, В.И. Трефилов. Трещиностойкость высокопрочных материалов // *Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции "Физика, разрушения"*, Киев: «Наукова думка», 1980, с. 295 – 297.
7. R.L. Stewart and R.C. Bradt. Fracture of polycrystalline $MgAl_2O_4$ // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1980, v. 63, p. 620 – 623.
8. С.Б. Тоценко, Э.В. Дехтярева, И.С. Кайнарский. Исследование кинетики синтеза магнелиальной шпинели // *Известия АН СССР. Неорганические ма-*

териалы. 1968, т. 4, с. 563 – 567.

9.В.П. Шапоров, А.Е. Булат. Активизация окиси магния методом циклического изменения температуры // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1980, т. 16, с. 1430 – 1434.

10.В.А. Сокол, Д.А. Рохленко, Л.И. Коновалова, А.В. Бромберг. Алюмомагниева шпинель для прозрачной керамики // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1981, т. 17, с. 896 – 901.

11.А. Navrotsky, В.А. Wechsler, К. Geisinger, F. Seifert. Thermochemistry of $MgAl_2O_4$ - $Al_{8/3}O_4$ defect spinel // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1986, v. 69, p. 418 – 422.

12.А.Я. Красовский, Г. Плювинаж. Параметры структуры, контролирующие трещиностойкость

конструкционных материалов // *Проблемы прочности*. 1994, №1, с. 18 – 30.

13.Я.Е. Гегузин. *Физика спекания*. М.: «Наука», 1984.

14.С.Ю. Плинер. Влияние радиуса примесного катиона на спекание и проводимость твердых электролитов на основе ZrO_2 // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1985, т. 21, с. 1901 – 1904.

15.Е.В. Панченко, Ю.А. Скаков, Б.И. Кример. *Лабораторная металлография*. М.: «Металлургия», 1965.

16.М. Беккерт, Х. Клемм. *Способы металлографического травления: Справочник*. М.: «Металлургия», 1988.

СТРУКТУРНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОПТИЧНОЇ КЕРАМІКИ ІЗ МАГНІЙ-АЛЮМІНІЄВОЇ ШПІНЕЛІ

Г.І. Бєлих, В.Т. Грицина, Л.В. Удалова

Досліджені механічні та структурні властивості кераміки магній-алюмінієвої шпинелі ($MgO \cdot nAl_2O_3$), одержаної методом гарячого пресування шихти в залежності від технологічних параметрів її синтезу, фазового складу, а також ступеня відхилення від стехіометрії. Оптимальними параметрами синтезу з точки зору тріщиностійкості (K_{IC}) є температура синтезу $1200^\circ C$ тривалістю 1 г. Виявлена залежність K_{IC} від ступеня відхилення її складу від стехіометричного (n) в інтервалі 0.96...1.05, а також при легуванні шихти перехідними металами Mn, Cr або Fe. Високотемпературний відпал в окисному середовищі призводить до появи дифузійних потоків Mg до поверхні, а в відновлювальній – від поверхні в глибину зразка, та формуванню структури шпинелі стехіометричного складу в приповерхневому шарі.

STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM-ALUMINATE SPINEL OPTICAL CERAMICS

G.I. Belykh, V.T. Gritsyna, L.V. Udalova

There were investigated the mechanical and structural characteristics of magnesium aluminate spinel ceramics ($MgO \cdot nAl_2O_3$), prepared by hot pressing method of powder in dependence on the technological parameters of sintering, phase composition and deviation from stoichiometry. The optimal parameters of sintering to get reliable fracture toughness (K_{IC}) were found: the temperature of calcinations $1200^\circ C$ and time 1 hour. There was obtained the dependence of K_{IC} on the degree of deviation of spinel composition from stoichiometric (n) in the range 0.96...1.05 and doping with transition metals Mn, Cr и Fe. High-temperature annealing in oxidized atmosphere leads to diffusion of Mg cations to surface, the annealing in reduced atmosphere – diffusion of Mg from surface into the bulk of sample, causing formation of spinel structure of stoichiometric composition in subsurface layer of ceramics.